Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

herausgegeben von Professor Dr. Dr. h. c. **P. Debye**

unter Mitwirkung der

Physikalisch-Technischen Reichsanstalt

Schriftleitung: **Dr. Ludwig Bewilogua**, Berlin-Dahlem

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für RM 16.80 portofrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis RM 16.80 vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland RM 13.80, im Ausland RM 13.80. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen und Beilagen werden nach Tarif berechnet. Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Dr. Ludwig Bewilogua, Berlin-Dahlem, Boltzmannstraße 20, Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik, zu senden. — Bücherversendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

Nr. 19/20 | Ausgegeben im November 1943 Nr. 1127/28. Printed in Germany | 44. Jahrgang

INHALT:

Abhandlungen:

W. Kolhörster, Die Höhenstrahlung in Berlin-Dahlem während des magnetischen Sturmes vom 1. März 1941. S. 393–406.

H. Richter, Die amorphe Struktur von Metalloiden, Metallen und Legierungen. Mit Tafel XXVII–XXXIII. S. 406–442.

M. v. Ardenne, Zur Diskussion übermikroskopischer Dunkelfeldbilder. S. 442.

Besprechungen:

L. Bergmann, Der Ultraschall und seine Anwendung in Wissenschaft und Technik. S. 442–443.

P. Nylén und N. Wilgren, Einführung in die Stöchiometrie. S. 443.

P. Raethjen, Einführung in die Physik der Atmosphäre. S. 443.

F. Skaupy, Metallkeramik. S. 443.

W. Trendelenburg, Der Gesichtsinn, Grundzüge der Physiologischen Optik. S. 444.

Nachrichten: S. 444.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Lithoprinted by EDWARDS BROTHERS, INC., Ann Arbor, Michigan, U.S.A. The quality of this reprint is determined by the printing and paper in the original copy used.
Published by J. W. EDWARDS, PUBLISHER, for Foreign Periodicals, Inc., Ann Arbor, Michigan, U.S.A.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 19/20 — 15. November 1943 — Redaktionsschluß für Nr. 21 am 15. November 1943 — 44. Jahrgang

INHALT:

Abhandlungen:

W. Kolhörster, Die Höhenstrahlung in Berlin-Dahlem während des magnetischen Sturmes vom 1. März 1941. S. 393.

H. Richter, Die amorphe Struktur von Metalloiden, Metallen und Legierungen. Mit Tafel XXVII–XXXIII. S. 406.

M. v. Ardenne, Zur Diskussion übermikroskopischer Dunkelfeldbilder. S. 442.

Besprechungen. S. 442.

Nachrichten. S. 444.

Lithoprinted by EDWARDS BROTHERS, INC., Ann Arbor, Michigan, U.S.A. The quality of this reprint is determined by the printing ink paper in the original copy used.
Published by J. W. EDWARDS, PUBLISHER, for Foreign Periodicals, Inc., Ann Arbor, Michigan, U.S.A.

ABHANDLUNGEN

Die Höhenstrahlung in Berlin-Dahlem während des magnetischen Sturmes vom 1. März 1941

Von W. Kolhörster

Mitteilung aus dem Institut für Höhenstrahlenforschung der Universität Berlin

Die Höhenstrahlung weist die kosmische Erscheinungen kennzeichnende hohe Konstanz auf. Ihre Intensität hat sich z. B. in den 30 Jahren nach ihrer Entdeckung und ersten quantitativen Messung[1]) weder am Erdboden noch im ganzen Gebiet der Troposphäre[2]) wesentlich geändert. Mit Recht können daher geringe Intensitätsänderungen von nicht zu langer Dauer als Effekte, z. B. von Luftdruck und Lufttemperatur, von Erd- und Sonnenmagnetismus, vielleicht auch noch von anderen Elementen, gedeutet werden. Erstere, die atmosphärischen Effekte, spielen sich verhältnismäßig nahe dem Erdboden an jenem schon stark mit Sekundärstrahlen versetzten Gemisch ab, wie es sich in der Troposphäre vorfindet. Dagegen erstreckt sich die Wirkung erd- und sonnenmagnetischer Elemente auf Abstände von Erd- bzw. Erdbahndurchmesser, so daß durch magnetische Effekte eine direkte Einwirkung auf die Primärstrahlung des Weltenraumes zustande kommt. Freilich unterliegen mit dem Eindringen in die Atmosphäre auch die Primärstrahlen bald wieder den atmosphärischen Einflüssen. Wenn aber infolge erhöhter Sonnentätigkeit stärkere Änderungen des Ringstromes der Erde und der erdmagnetischen Elemente mit weit nach niederen Breiten reichenden Polarlichtern auftreten, so werden bei diesem Überwiegen magnetischer Einflüsse auch Aussagen über die Primärstrahlen möglich. Diese sind um so mehr erwünscht, als das hierzu bisher vorliegende Material noch sehr spärlich und teilweise so widersprechend ist, daß z. B. von erdmagnetischen Stürmen berichtet wird[3]), welche gar keine Einwirkung auf die Höhenstrahlenintensität erkennen ließen. Jedenfalls scheint nach den bisherigen Ergebnissen keine strenge Proportionalität zwischen Höhenstrahlung und den erdmagnetischen Schwankungen in höheren geomagnetischen Breiten über dem sogenannten Knie des Breiteneffektes zu bestehen. Eine Klärung dieser Zusammenhänge – man könnte an eine direkte Einwirkung oder eine Mitwirkung sonnenmagnetischer Einflüsse denken – ist von sehr genauen Registrierungen der Intensitätsschwankungen der Höhenstrahlung bei magnetischen Stürmen zu erwarten.

Es traf sich günstig, daß während des außergewöhnlich starken magnetischen Sturmes vom 1. 3. 1941 die sämtlichen damals am Dahlemer Institut unter verschiedenen Bedingungen laufenden Registrierungen gleichzeitig in Betrieb waren. Es wurden registriert die Intensitätsverläufe

1. der durch 10 cm Blei gefilterten Vertikalstrahlen, welche im wesentlichen das Verhalten der harten, also der Mesonenkomponente liefern,
2. der ungefilterten Vertikalstrahlen, bei denen die weiche Komponente einschließlich der in der Atmosphäre gebildeten Sekundärstrahlen – nach Koinzidenzzählungen etwa 20 Proz. der Gesamtintensität – zur harten Komponente hinzutritt,

1) W. Kolhörster, Physik. Zeitschr. **14**, 1153, 1913; Verh. d. Dt. Phys. Ges. **16**, 719, 1914; Frankf. Mitt. **48**, 1931.

2) G. A. Suckstorff, Naturwiss. **20**, 506, 1932; Diss. Berlin 1933; Zeitschr. f. Geophys. **10**, 95, 1934; Physik. Zeitschr. **35**, 368, 1934.

3) S. E. Forbush. Terr. Magn. a. Atm. El. **43**, 203, 1938 (Sturm vom 21. August 1937).

Tabelle I

	Gefilterte Vertikalstrahlen				Ungefilterte Vertikalstrahlen	
Nr. der Anordnung	XXII	XX	VII/VI	VIIa/VIa	IV/V	XV/XVI
Anzahl der Zählerrohre	2 × 5	2 × 1	2 × 2 zylindrische Doppelanordnungen	2 × 2	2 × 2 konische Doppelanordnungen	2 × 2
Achsenlage	$N-S$	$O-W$	$N-S$		$O-W$	$N-S$
Öffnungswinkel	30° × 90°	30° × 164°			30° × 164°	
Filterung	10 × 40 × 90 cm Blei zwischen den Rohren	10 × 10 × 145 cm Eisen, 6 cm über oberstem Rohr	10 × 10 × 130 cm Blei 5 cm über oberstem Rohr		Dach 7,4 gcm^{-2} ~ 0,54 cm Hg nach der Dichte ~ 0,78 cm Hg nach der Elektronendichte	
Untersetzung Registrierung	8 : 1 Druckwerk	8 : 1 Photoreg.	2 : 1 Druckwerk	4 : 1 Photoreg.	2 : 1 Photoregistrierung	
Tagesmittel der Koinzidenzen über die Zeit vom 19. 2. bis 10. 3. 1941 auf 75,0 cm Hg korrigiert	302626 ± (550 = 0,18 Proz.)	104677 ± (323 = 0,31 Proz.)	VII 91493 ± (302 = 0,33 Proz.) VI 94353 ± (307 = 0,33 Proz.)	VIIa 95296 ± (308 = 0,32 Proz.) VIa 95020 ± (307 = 0,32 Proz.) Mittel über 28. 2.–3. 3. 1941	IV 117115 ± (342 = 0,29 Proz.) V 118407 ± (344 = 0,29 Proz.)	XV 117384 ± (343 = 0,29 Proz.) XVI 113307 ± (336 = 0,29 Proz.)

3. der 45° geneigten ungefilterten Strahlen aus den Hauptazimuten Nord, Ost, Süd, West, die also den 1,41fachen Weg der Vertikalstrahlen in der Atmosphäre durchlaufen haben und
4. der Schauer, welche in gewissem Grade das Verhalten ausgeprägter, in der Atmosphäre erzeugter Sekundärstrahlen charakterisieren

Gemessen wurden die von der Höhenstrahlung herrührenden Zweifachkoinzidenzen je zweier Rohre oder Rohrsätze, deren Zähldrähte – mit Ausnahme der Anordnung XXII – sich jedesmal im Abstande $3G = 18{,}75$ cm[4]) befanden, so daß bei den Rohren mit wirksamer Drahtlänge von 90 cm die Öffnungswinkel 30° × 164° betragen. Bei den Doppelanordnungen sind je zwei Rohrpaare so ineinandergestellt, daß sie von gleichen Strahlenbündeln getroffen werden, was bei zylindrischen Anordnungen (VI und VII, VIa und VIIa) nahezu, bei konischen (IV und V, XV und XVI) entsprechend besser erreicht wird[5]). Bei konischer Anordnung betragen die Zählflächen der dicken Rohre $7{,}7 \times 90 = 693$ cm^2, die der dünnen Rohre $4{,}0 \times 90 = 360$ cm^2. Sie weisen Einzelstoßzahlen von 1250 bzw. 650 in der Minute auf, während die normalen Rohre mit $4{,}8 \times 90 = 432$ cm^2 Zählfläche etwa 850 Einzelstöße in der Minute am Meßort geben, der durch Bodenpanzer vor Erdstrahlung geschützt ist. In der Anordnung XXII sind je fünf solcher normalen Zählrohre mit einer Zählfläche von $5 \times 432 = 2160$ cm^2 parallel geschaltet. Sie liefert beim Abstande der Zählfläche von 89,6 cm den Öffnungswinkel 30 × 90°. Das zugehörige Bleifilter von 10 × 40 × 90 cm^3 befindet sich mitten zwischen den beiden Rohren.

Die geneigten Strahlen werden mit Zweifachkoinzidenzen von zwei normalen Zählrohren in der Lage $\omega = 45°$; $\alpha = 90°$, Zählrohrachsen in den vier Hauptazimuten Nord, Ost, Süd, West gemessen.

Zur Registrierung der kleinen Schauer dienen die Vierfachkoinzidenzen der vier Rohre der Anordnung $O\omega W$, während für die großen Luftschauer je drei normale Zählrohre in Dreiecksaufstellung, als „Zwerg", „Großer Stern" und „Riesenstern" bezeichnet, mit Dreifachkoinzidenzverstärkern nach Rossi und zweifacher Endstufe nach Mouzon[6]) verwendet wurden. In diesen Dreiecksanordnungen bilden die Zähldrahtmitten der drei Rohre die Eckpunkte gleichseitiger Dreiecke von 1 m, 5 m und 10 m Seitenlänge, während die Achsen der Rohre horizontal in Richtung der Mittellinien der Dreiecke liegen.

4) L. Tuwim, Berliner Ber. **38**, 830, 1931. $G = 2{,}613 \times r$.

5) W. Dittrich, Physik. Zeitschr. **41**, 256, 1940.

6) J. C. Mouzon, Rev. Sci. Instr. **7**, 467, 1937.

Tabelle I

Ungefilterte 45° geneigte Strahlen				Schauer	Gekoppelte Strahlen		
Nord	Ost	Süd	West	XI/XII	XIII Zwergstern	XIV Großer Stern	XVII Riesenstern
2×1	2×1	2×1	2×1	4×1	3×1	3×1	3×1
$O-W$	$N-S$	$O-W$	$N-S$	$N-S$			
$30° \times 164°$							
				Dach 7,4 gcm^{-2} ~ 0,54 cm Hg nach der Dichte ~ 0,78 cm Hg nach der Elektronendichte			
2 : 1 Photoregistrierung							
56517 ± (238 = 0,42 Proz.)	58866 ± (243 = 0,41 Proz.)	60776 ± (246 = 0,40 Proz.)	60329 ± (246 = 0,40 Proz.)	225,3 ± (15 = 6,7 Proz.)	224,7 ± (15 = 6,7 Proz.)	196,1 ± (14 = 7,9 Proz.)	150,1 ± (12 = 8,0 Proz.)

Das Auflösungsvermögen der Vierfach- und der Dreifachkoinzidenzanordnungen ist besser als 1×10^{-6} sec, das der Zweifachkoinzidenzen 1×10^{-5} sec. Die Stoßzahl wird mit den an anderen Orten beschriebenen Verstärkern[7]) und Forsman-Untersetzern[8]) auf die Druckzählwerke[9]) oder auf die Zählwerke der photographischen Registrierung[10]) übertragen. Dabei bleibt bei jeder der Zweifachanordnungen die Anzahl der Zufallskoinzidenzen unter 0,3 Proz. der systematischen Koinzidenzen aus der Vertikalen. Bei der 2×5fachen Anordnung XXII reicht infolge der fünffach höheren Einzelstoßzahlen ihr Auflösungsvermögen zur Herabsetzung der Zufallskoinzidenzen auf 2,5 Proz., so daß selbst bei unwahrscheinlich großen Schwankungen der Einzelstoßzahlen, z. B. um 5 Proz. im Tagesverlauf, sich damit die Anzahl der Zufallskoinzidenzen um nicht mehr als 984 je Tag oder um 0,32 Proz. der Tagessumme der systematischen Koinzidenzen ändern würde. In der Tabelle I sind Zahlenwerte mit einigen weiteren Angaben über die Apparaturen zusammengestellt.

Die Tagesmittel des Luftdruckes sowie der Lufttemperatur, welche 2 m über dem Boden in einer englischen Hütte aufgezeichnet werden, sind in Fig. 1 eingetragen. Beide Tagesmittel

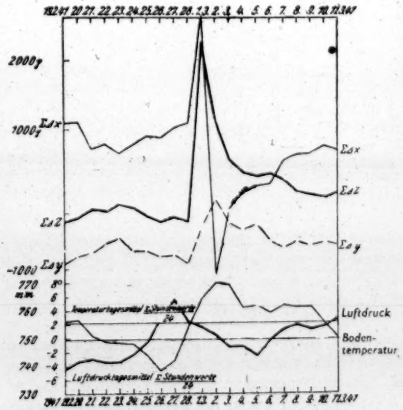

Fig. 1. $\frac{\Sigma \text{ Stundenmittel}}{24}$ von Luftdruck und Bodentemperatur in Dahlem sowie Tagessummen der erdmagnetischen Variationen Δx, Δy, Δz in Niemegk vom 19. 2. bis 11. 3. 1941.

7) E. Weber, Physik. Zeitschr. **41**, 242, 1940. W. Kolhörster und E. Weber, Physik. Zeitschr. **42**, 13, 1941.
8) K. E. Forsman, Physik. Zeitschr. **39**, 410, 1938.
9) W. Kolhörster und K. Lange, Physik. Zeitschr. **42**, 341, 1941.
10) W. Kolhörster und K. Lange, Physik. Zeitschr. **43**, 123, 1942.

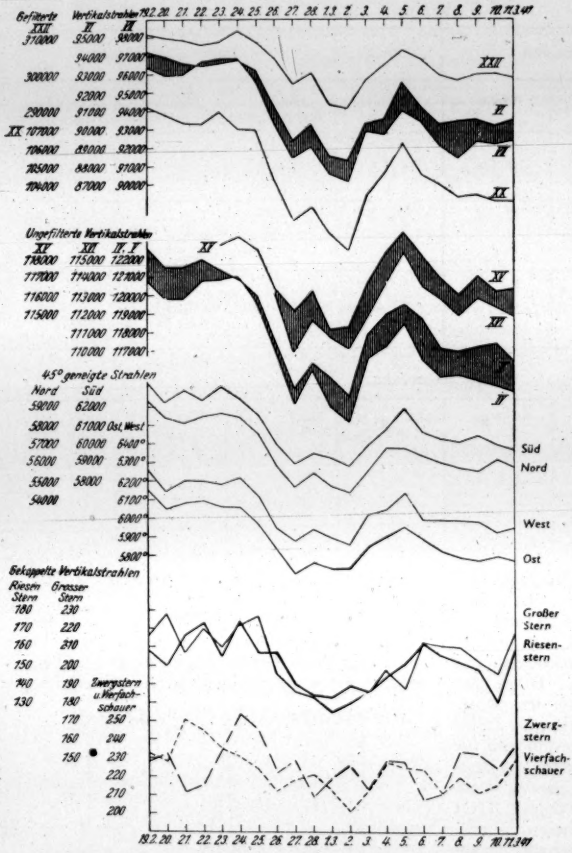

Fig. 2. Unkorrigierte Tagessummen der Höhenstrahlenintensität in Dahlem vom 19. 2. bis 11. 3. 1941.

wurden als Mittel aus den 24 korrigierten Einzelstundenwerten der geeichten Registrierer des Instituts gewonnen, also nicht, wie sonst üblich, nur aus einigen Terminwerten.

Der Luftdruck während der Zeit vom 19. 2. bis 11. 3. 1941 schwankt ziemlich stark zwischen 739 und 764 mm und verläuft etwa spiegelbildlich zur Bodentemperatur. Sein Maximum erreicht er am 27. 2. mit 764 mm, der mittlere Druck beträgt 749,6 mm. Auf diesen mittleren Druck von rund 750 mm *Hg* wurde bei den 10 cm Blei gefilterten Strahlen mit $-2{,}5$ Proz./cm *Hg*, bei den ungefilterten mit -3 Proz./cm *Hg* und bei den Schauern versuchsweise mit -8 Proz./cm *Hg* korrigiert.

Im Verlauf der Außentemperatur ist die Abnahme der Tagesmittel von 2,5° C auf $-4{,}8$° C vom 19. bis 26. 2. bemerkenswert, vor allem aber der jähe Anstieg vom 27. 2. zum 1. 3. mit einem darauffolgenden Maximum von 8,0° am 2. 3. 1941. Das Temperaturmittel über die Zeit vom 19. 2. 0 Uhr bis 11. 3. 1941 24 Uhr beträgt 2,12° C, um welches die Tagesmitteltemperaturen bis zu $\pm 6{,}4$° C, also sehr stark, schwanken. Ähnlich hohe Temperaturen sind auch während des Auftretens des Nordlichtes und der Magnetstörungen[11]) vom 26. 1. 1938 und bei verschiedenen früheren in unseren Breiten auftretenden Nordlichtern beobachtet worden. Untersuchungen hierüber liegen jedoch, soweit ich in Erfahrung bringen konnte, bisher nicht vor.

Die verhältnismäßig großen Temperaturschwankungen erfordern Korrektionen. Sie müssen jedoch zunächst unterbleiben, weil zur Zeit nur die Bodentemperaturen erhältlich sind, die für eine so weitgehende Korrektion allein zu unsicher erscheinen. Eine wirklich zutreffende Verbesserung kann immer noch erfolgen, sobald die Ergebnisse der Sondenaufstiege der meteorologischen Stationen über die Beobachtungszeit zur allgemeinen Benutzung zugänglich sein werden.

In der Fig. 1 sind ferner eingetragen die Tagessummen der erdmagnetischen Variationen $\Sigma\Delta x$, $\Sigma\Delta y$ und $\Sigma\Delta z$ über die gleichen Tage. Für ihre Überlassung bin ich Herrn Professor Bartels und dem Geophysikalischen Institut Potsdam-Niemegk zu besonderem Dank verpflichtet.

Da die Registrierungen sehr ausgeglichene Mittelwerte bezüglich Luftdruck, Lufttemperatur und erdmagnetischen Einwirkungen liefern, seien sie nach den Angaben der Tabelle I zunächst noch kurz besprochen. Die mittlere Tagessumme der ungefilterten Vertikalstrahlung als

11) W. Kolhörster, Naturwiss. **26**, 159; 218, 1938.

Summe der Koinzidenzen aus den Anordnungen IV und V sowie XV und XVI beträgt 471213 Koinzidenzen, die der ungefilterten, 45° geneigten Strahlen aus den vier Hauptazimuten 236488, also 50,2 Proz. der Vertikalstrahlung. Das $\cos^2$-Gesetz der Richtungsverteilung (50 Proz.) ist somit bestens erfüllt oder umgekehrt: das $\cos^2$-Gesetz spricht für die Zuverlässigkeit der Beobachtungen als Absolutwerte.

Die mittlere Tagessumme der 10 cm Blei gefilterten Vertikalstrahlen als Summe aus den Anordnungen VI/VII und VIa/VIIa ergibt 376162 gegenüber der ungefilterten Summe von 471213 Koinzidenzen. Danach wird durch die 10-cm-Bleifilterung die Anzahl der Koinzidenzen aus der Vertikalen auf 79,8 Proz. herabgesetzt, also um rund 20 Proz. vermindert, während bei Ionisationskammermessungen[12]) die durch 10 cm Blei allseitig gefilterte Strahlung aus dem Himmelsgewölbe 73 Proz. der gesamten Strahlung beträgt, also um rund 27 Proz. abnimmt. Für Einzelstöße wurden in Potsdam seinerzeit aus dem vertikalen Zählrohreffekt[13]) bei vertikaler Zählrohrachse $N_{(\alpha=0°)} = 79{,}2$ Proz., bei horizontaler $N_{(\alpha=90°)} = 71{,}1$ Proz. und bei Normallage $N_{(\alpha=54°45')} = 73{,}1$ Proz. gemessen. 10-cm-Bleifilterung verringert also die gesamte Strahlung auf 73 Proz. bei Messungen mit Ionisationskammern sowie bei Einzelstößen in Zählrohrnormallage, dagegen auf 79 Proz. bei Messungen von Koinzidenzen sowie bei Einzelstößen in Vertikallage.

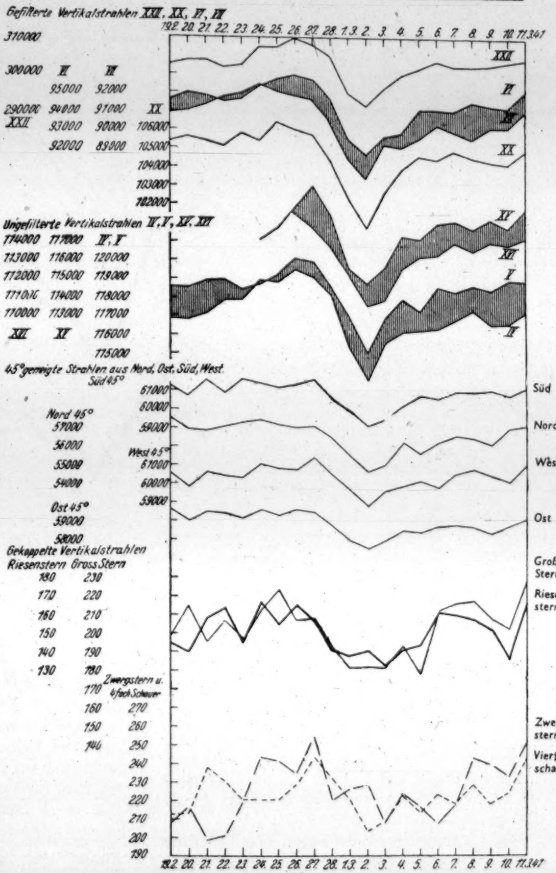

Fig. 3. Luftdruckkorrigierte Tagessummen der Höhenstrahlenintensität in Dahlem vom 19. 2. bis 11. 3. 1941.

Um zunächst einen Überblick über die gesamten Ergebnisse und einen weiteren Anhalt für ihre Zuverlässigkeit zu bieten, sind in Fig. 2 die direkt beobachteten Tagessummen von 0 bis 24 Uhr Greenwich Zeit für die zehn Tage vor und nach dem Sturmeinsatz, also vom 19. 2. bis 11. 3. 1941, als ungefilterte und gefilterte Vertikalstrahlen und als 45° geneigte Strahlen sowie als Schauer und gekoppelte Strahlen zusammengestellt. Dazu ist der Maßstab bei der Apparatur XXII auf ein Fünftel der anderen verkleinert worden. Der Zwischenraum zwischen den Verläufen der Doppelanordnungen wurde schraffiert, um die Zusammengehörigkeit ihrer Ergebnisse hervortreten zu lassen.

Man überzeugt sich von der guten Übereinstimmung aller Registrierungen der gefilterten und ungefilterten Vertikal- sowie der geneigten Strahlen. Als Beispiel sei auf die Spitze am 28. 2. verwiesen. Diese ist vom Luftdruck hervorgerufen, da sie bei den luftdruckkorrigierten

12) W. Bothe und W. Kolhörster, Berliner Ber., S. 450, 1930.
13) W. Kolhörster, Berliner Ber., S. 39, 1932.

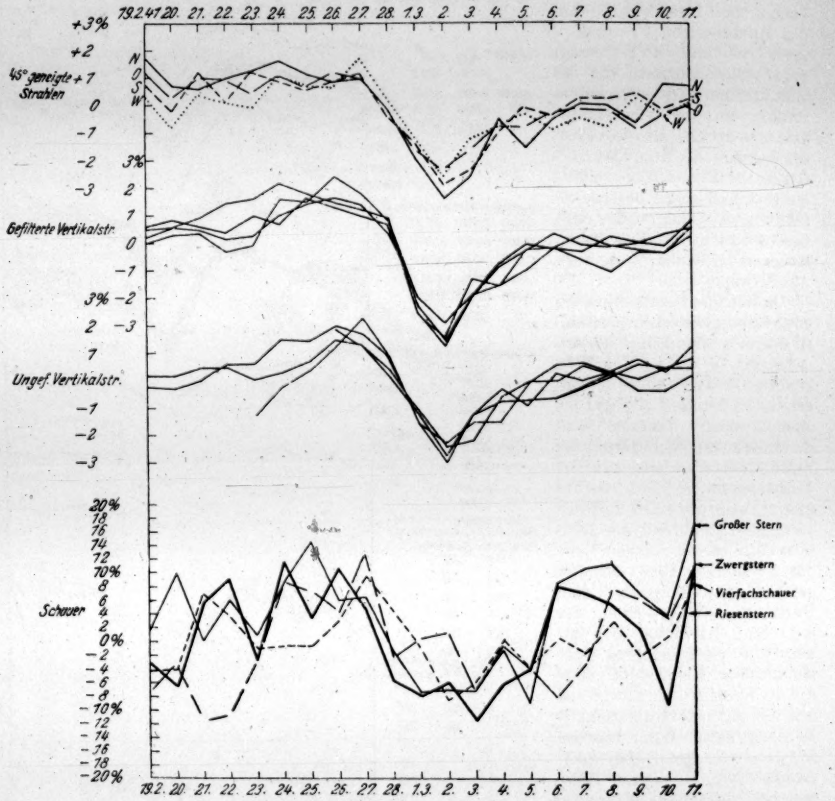

Fig. 4. Abweichungen der Tagessummen in Prozenten der zugehörigen Mittelwerte für geneigte, gefilterte, ungefilterte und Schauerstrahlen in Dahlem vom 19. 2. bis 11. 3. 1941.

Werten der Fig. 3 überall vollkommen herausfällt. Auch die 45° geneigten Strahlen, bei denen doch nur 50 Proz. der Vertikalintensität zur Messung gelangen, schwanken ganz entsprechend den Vertikalstrahlen. Sogar die Schauer scheinen noch einen nicht zu erwartenden, nach ihrer Energie abgestuften Intensitätsgang beim Riesenstern und Großen Stern anzudeuten, dagegen nicht mehr bemerkbar beim Zwergstern und den Vierfachschauern. Die quantitative Übereinstimmung der Ergebnisse geht aus Fig. 4 hervor, in welcher die Tagessummen in prozentischen Abweichungen vom Mittelwert für alle einzelnen Apparaturen gezeichnet sind. Diese Übereinstimmung des Materials, die natürlich besonders gut bei den stärkeren Intensitätsschwankungen hervortritt, läßt ohne weiteres eine Zusammenfassung der Ergebnisse der einzelnen Anordnungen zu gefilterten, ungefilterten und geneigten Strahlen sowie Schauern zu. In Fig. 5 sind die arithmetischen Mittel der prozentischen Abweichungen gezeichnet, wobei der Maßstab für die Schauer um ein Zehntel verkleinert wurde.

Zum Vergleich der Intensitätsgänge sei zunächst auf den Gleichlauf der magnetischen Effekte bei den Tagessummen von Δz und von Δy sowie auf den entgegengesetzten Verlauf beider zu Δx mit Ausnahme der Sturmtage am 1. und 2. 3. hingewiesen. Die Intensität der Höhenstrahlung vor dem Sturme verläuft gleichsinnig mit Δz und Δy und spiegelbildlich zu Δx, nach den Sturmtagen dagegen umgekehrt, also

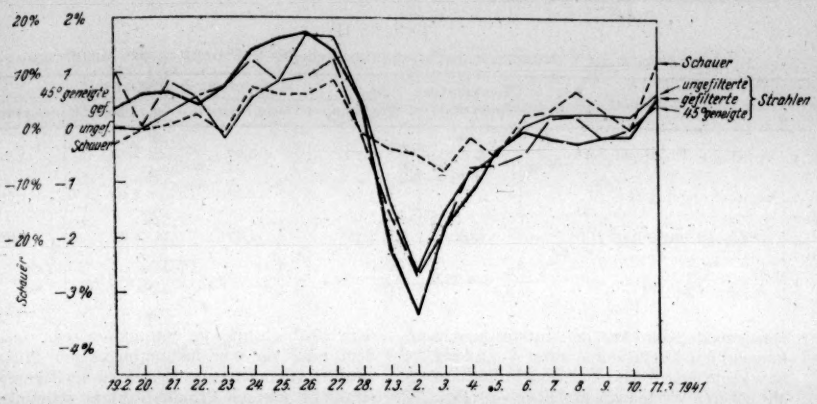

Fig. 5. Mittel der Tagessummen geneigter, gefilterter, ungefilterter und Schauerstrahlen in Prozenten der zugehörigen Mittelwerte in Dahlem vom 19. 2. bis 11. 3. 1941.

spiegelbildlich zu Δz und Δy, gleichsinnig mit Δx. Die Maxima von Δx und Δz erscheinen am 1. 3. 1941, während das Minimum der Höhenstrahlung erst am 2. 3. folgt. Dagegen stimmt der Extremwert von Δy mit dem der Strahlung zeitlich überein, wie denn auch vor und nach Sturmausbruch der Verlauf zwischen beiden ausgeprägter und eindeutiger zu sein scheint als bei Δx und Δz. Sieht man von Temperatureinflüssen ab, so zeigt der Intensitätsverlauf der Tageswerte bis zum Sturmausbruch wieder[14]) einen langsamen Anstieg vom 23. bis 26. 2., auf den dann vom 26., also noch vor der Magnetstörung, bis zum Sturmausbruch selbst zunächst eine langsame, dann eine immer stärker beschleunigte Abnahme erfolgt, die mit dem Sturmeinsatz am 1. 3. besonders ausgeprägt auftritt.

In welchem Ausmaße die Lufttemperaturen zu einem solchen Verhalten beitragen, läßt sich bei dem Fehlen der erforderlichen Temperaturen aus den höheren Atmosphärenschichten vorerst nicht recht beurteilen. Doch ist als sicher anzunehmen, daß bei dem an sich kleinen Temperaturkoeffizienten die Lufttemperaturen allein nicht die beobachteten beträchtlichen Intensitätsschwankungen hervorrufen können. Diese stimmen vielmehr mit den erdmagnetischen Schwankungen zeitlich so nahe überein, daß sie mit ihnen direkt und nicht erst über die Temperaturen der Luftschichten gekoppelt anzunehmen sein werden. So zeigen die mit plausiblen Werten für die Temperaturkoeffizienten korrigierten und in Fig. 6 eingetragenen Ergebnisse nur eine mit wachsendem Koeffizienten

14) W. Kolhörster, Zeitschr. f. Geophys. **14**, 333, 1938.

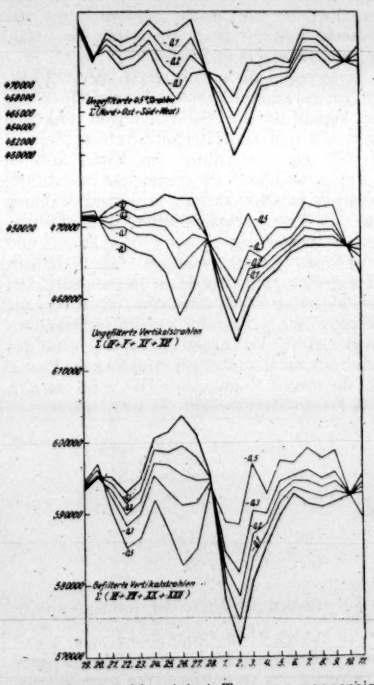

Fig. 6. Luftdruckkorrigierte Tagessummen geneigter, gefilterter und ungefilterter Strahlen ohne und mit Temperaturkorrektionen von − 0,1, − 0,2, − 0,3 und − 0,5 Proz./° C in Dahlem vom 19. 2. bis 11. 3. 1941.

Tabelle II

Schwankungen der Extremwerte der Strahlungsintensität in Prozenten des Mittelwertes

	Strahlenart	Temperatur unkorrigiert	Temperatur korrigiert mit			
			−0,05 Proz./°C	−0,1 Proz./°C	−0,2 Proz./°C	−0,3 Proz./°C
1	Vertikal 10 cm Pb gefiltert $\left(\frac{\Delta h}{H}\right)_{90}$	5,30	4,70	4,07	2,86	1,59
2	Vertikal ungefiltert $\left(\frac{\Delta g}{G}\right)_{90}$	4,22	3,76	3,27	2,04	1,07
3	45° geneigt ungefiltert $\left(\frac{\Delta g}{G}\right)_{45}$	3,96	3,38	2,87	1,81	0,68
4	$\left(\frac{\Delta g}{G}\right)_{90} / \left(\frac{\Delta h}{H}\right)_{90}$	$\frac{4,22}{5,30} = 79,6$	$\frac{3,76}{4,70} = 79,7$	$\frac{3,27}{4,07} = 80,3$	$\frac{2,04}{2,86} = 71,3$	$\frac{1,07}{1,59} = 68,0$

zunehmende Glättung der Intensitätsschwankungen; mit Koeffizienten unter — 0,2 Proz./° C tritt keine wesentliche Änderung im Verlauf ein. Mit höheren Werten von und über —0,2 Proz./°C ändert sich jedoch der Kurvenverlauf so stark, daß nur kleine Temperaturkoeffizienten zutreffend sein können. Dies wird auch aus dem Verhalten der maximalen Schwankungen ungefilterter und mit 10 cm Blei gefilterter Strahlung aus Tabelle II ersichtlich.

Diese ergibt für unkorrigierte oder mit kleinen Temperaturkoeffizienten korrigierte Werte das Verhältnis der Schwankungen zwischen gefilterten und ungefilterten Strahlen (Zeile 4) zu 79,6, 79,7, 80,3 Proz., im Mittel also zu 79,9 Proz., womit das oben gemessene Intensitätsverhältnis zwischen harter und Gesamtstrahlung von 79,8 Proz. übereinstimmt. Bei größeren Temperaturkoeffizienten wie — 0,2 Proz./° und — 0,3 Proz./° C sinkt dagegen das Verhältnis auf ungefähr 71 und 68 Proz. Bei ungefilterten und gefilterten Vertikalstrahlen stehen also die erdmagnetisch bedingten Intensitätsschwankungen im gleichen Verhältnis wie die Intensität der harten (H) zur gesamten (G) Strahlung (80 Proz.), d. h. die weiche Komponente (W) zeigt für sich allein keinen Magneteffekt. Es ist nämlich:

$$\frac{\Delta g}{G} = \frac{\Delta w + \Delta h}{G} = \frac{\Delta w}{G} + \frac{\Delta h}{\frac{5}{4} H},$$

somit

$$\frac{\Delta w}{G} = \frac{\Delta g}{G} - \frac{4}{5}\frac{\Delta h}{H}.$$

Für $\frac{\Delta w}{G}$ ergeben die Werte der drei ersten Spalten der Tabelle II die Ziffern — 0,0002, 0 und 0,0001, mithin Null! Da die weiche Komponente überwiegend aus verhältnismäßig energiearmen Elektronen besteht, also auf große Weglängen vom Erdmagnetismus abgelenkt werden müßte, so kann sie nur in der näheren Umgebung über dem Beobachtungsort entstanden sein; außerdem muß sie von feldunabhängigen Primärstrahlen stammen, sonst würde sie als Sekundärstrahlung wie die Primärstrahlung schwanken. Gegenüber der weichen Komponente erweist sich also die harte, d. h. die Mesonenkomponente, allein als feldabhängig. Nach heutiger Auffassung sind aber die Mesonen selbst wieder nur Sekundäre, die etwa in den letzten 10—30 km über dem Erdboden in der Atmosphäre sich bilden. Sie werden daher und wegen ihrer großen Masse von den Schwankungen des Erdmagnetismus direkt wohl kaum merklich betroffen werden, vielmehr nur die Schwankungen der primären Höhenstrahlen im Weltenraum widerspiegeln. Somit besteht die Aussicht, aus Beobachtungen der harten Komponente am Erdboden auf das Verhalten der primären Höhenstrahlen des Weltenraumes in der Umgebung der Erdbahn bei Magnetstörungen zu schließen.

Stundenmittel

Die Stundenwerte der Intensitäten der Höhenstrahlen für die Tage vom 27. 2. 1941 bis 4. 3. 1941, 24 Uhr Greenwich-Zeit, sind zunächst wieder unkorrigiert in Fig. 7 für alle Apparaturen einzeln gezeichnet. Die Ergebnisse der Doppelkoinzidenzanordnungen wurden wie vorher durch Schraffieren des Zwischenraumes zwischen den Gängen der zusammengehörigen Anordnungen hervorgehoben. Außerdem sind noch Beobachtungen einer mit der Anordnung VI und VII identischen Apparatur VIa und VIIa aufgenommen, ferner die Stundenwerte des Luftdrucks und der Bodentemperatur.

Wie man sieht, entspricht auch hier wieder[15]) der Tagesverlauf der Summenwerte der geneigten Strahlen nach den vier Haupthimmelsrichtungen dem Tagesverlauf der ungefilterten Vertikalstrahlen mit halber Intensität.

15) W. Kolhörster, Physik. Zeitschr. **42**, 55, 1941.

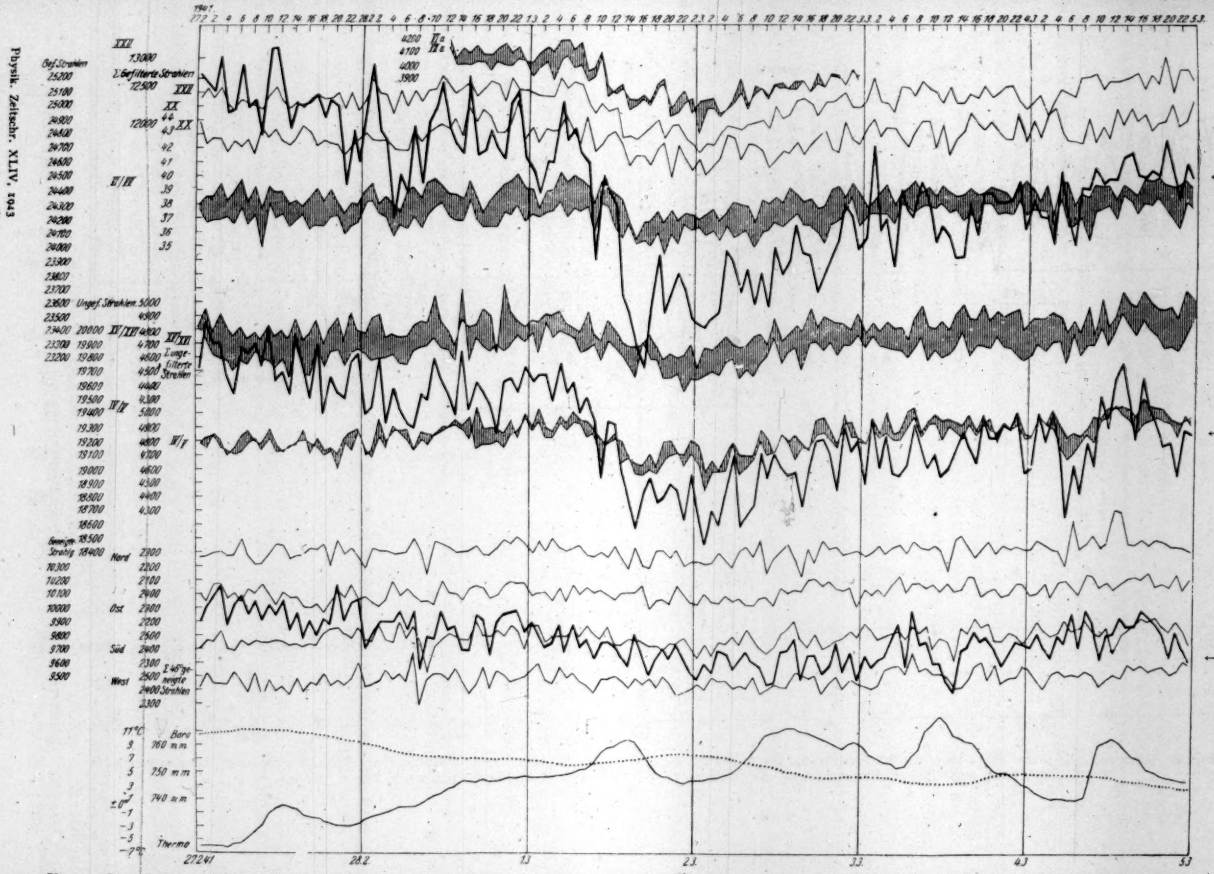

Fig. 7. Stundenwerte der einzelnen Anordnungen und Stundensummenwerte gefilterter, ungefilterter und geneigter Strahlen sowie Stundenwerte von Luftdruck und Bodentemperatur in Dahlem vom 27. 2. bis 5. 3. 1941.

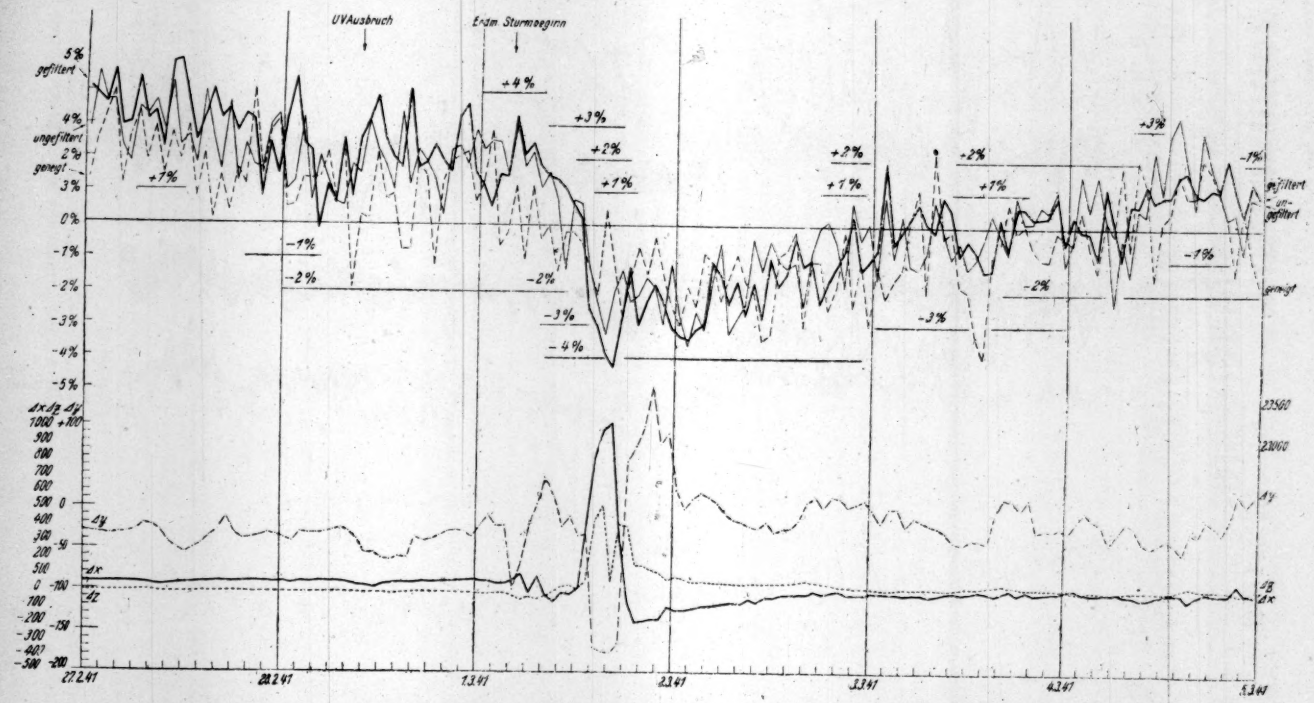

Fig. 8. Schwankungen der Stundensummen gefilterter, ungefilterter und geneigter Strahlen in Prozenten ihrer Mittelwerte und Stundenwerte der erdmagnetischen Elemente Δx, Δy, Δz in γ (= 10^{-5} Örsted) in Dahlem vom 27. 2. bis 5. 3. 1941.

Aus der Übersicht geht weiter hervor, daß selbst mit den Stundenwerten wie mit den Tageswerten verfahren werden kann, so daß die Stundenwerte gleichartiger Anordnungen auch zusammengefaßt noch verwendbar werden. Solche Stundensummen der gefilterten, ungefilterten und geneigten Strahlen sind in die entsprechenden Kurven der Fig. 7 gezeichnet. In Fig. 8 sind sie in Prozenten ihrer Abweichungen vom Mittelwert zum Vergleich mit den Stundenwerten der erdmagnetischen Elemente Δx, Δy, Δz zusammengestellt.

Der typische Unterschied im Ausmaß der Schwankungen zwischen gefilterten und ungefilterten Stundenwerten ist derselbe wie bei den Tageswerten. So beträgt z. B. die Intensitätsabnahme zwischen dem Stundenmittelwert über den 26. 2. 1941 als Bezugswert und der größten Abweichung, dem 16-Uhr-Stundenwert vom 1. 3. 1941 — Magnetstörungen in der Horizontalintensität bis 1800 γ, Polarlicht südlich vom Beobachtungsort —, bei gefilterten Strahlen 7,44 Proz., bei ungefilterten nur 6,05 Proz., ihr Verhältnis also wieder rund 80 Proz. wie das Intensitätsverhältnis gefilterter zu ungefilterten Vertikalstrahlen. Da für die Stundenwerte die Unsicherheit wegen des Temperatureffektes viel weniger in Betracht kommt als für die Tageswerte, so wird dieser Unterschied hiermit erhärtet.

Bei den Stundenwerten ist wieder[16]) auf den merkwürdig langsamen Intensitätsabfall bereits bis zu zwei Tagen vor dem Eintritt der erdmagnetischen Störung hinzuweisen. Durch ein solches Verhalten scheint sich der Verlauf der Höhenstrahlung von dem der erdmagnetischen Elemente grundsätzlich zu unterscheiden. Dies wäre verständlich, wenn man annimmt, daß die Höhenstrahlung bereits in Sonnennähe schwachen Einwirkungen eines äußeren sonnenmagnetischen Feldes unterliegt, während die langsameren Sonnenelektronen, die P-Strahlen, erst nach ein bis zwei Tagen in Erdnähe gelangen, wo sie durch Anfachen des Ringstromes die starken Schwankungen des Erdmagnetismus und der Höhenstrahlung hervorrufen.

Nunmehr wurde versucht, die durch die anormalen Temperaturverhältnisse in Dahlem bedingte Unsicherheit im Vergleich mit entsprechenden Registrierungen an einem weiter entfernten Ort zu beheben. Dann sinken meteorologische Einflüsse gegenüber den magnetischen Einwirkungen zu lokaler Bedeutung herab. Größere Unterschiede in den geomagnetischen Längen der Beobachtungsorte fallen dabei wegen des kleineren Längeneffektes weniger ins Gewicht als Breitenunterschiede. Da Dahlem ($\Phi = +52{,}5°$, $\Lambda = +97{,}4°$) und Graz ($\Phi = +47{,}0°$, $\Lambda = +96{,}9°$) bei 700 km Abstand noch nördlich des Knies liegen, dürfte ein Vergleich zwischen den beiden Orten gerade noch zulässig sein. Überdies entspricht die Grazer Apparatur im

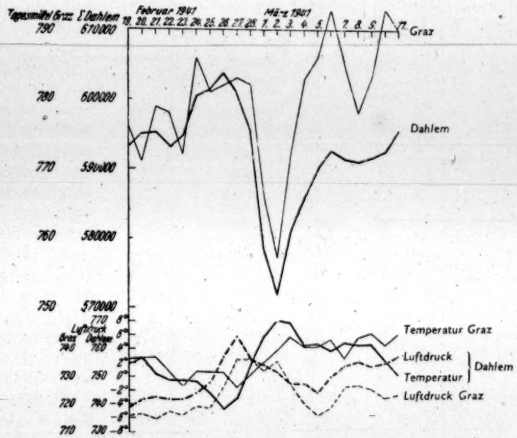

Fig. 9. Tagessummen der luftdruckkorrigierten gefilterten Vertikalstrahlen und Tagesmittel von Luftdruck und Temperatur in Dahlem und Graz vom 19. 2. bis 11. 3. 1941.

großen und ganzen der von Dahlem, die Registrierungen wurden in gleicher Weise an beiden Orten durchgeführt, und schließlich war die Grazer Anordnung die einzig zur Zeit erreichbare. Herr Kollege Rumpf hatte die große Freundlichkeit, die Ergebnisse zur Verfügung zu stellen, die von Herrn Dr. Jäger beobachtet und ausgewertet waren. Beiden Herren möchte ich auch an dieser Stelle für die Überlassung des Materials herzlichst danken.

Die Grazer Anordnung ist eine Zweifach-Koinzidenzapparatur mit je zwei parallel geschalteten normalen Zählrohren von 4,8 cm Innendurchmesser und 90 cm wirksamer Drahtlänge, achtfacher Forsman-Untersetzung und Photoregistrierung. Sie unterscheidet sich von der Dahlemer Anordnung durch den etwa

16) W. Kolhörster, Zeitschr. f. Geophys. **14**, 333, 1938.

kleineren Öffnungswinkel von 12,3° gegenüber 15,0° und durch die Bleifilterung von 17 cm gegenüber 10 cm.

Tageswerte. In Fig. 9 sind die mit dem aus längeren Registrierungen ermittelten Luftdruckkoeffizienten von $-2{,}3$ Proz./cm *Hg* reduzierten Werte der Tagessummen der gefilterten Vertikalintensität in Graz über die Zeit vom

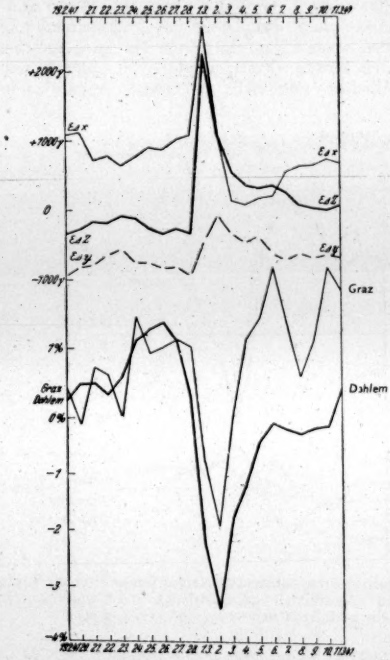

Fig. 10. Tagessummen der gefilterten Vertikalstrahlen in Prozenten ihrer Mittelwerte in Dahlem und Graz und Tagessummen von Δx, Δy, Δz in Potsdam-Niemegk vom 19. 2. bis 11. 3. 1941.

19. 2. bis 11. 3. 1941 und die entsprechenden von Dahlem – hier $\Sigma(\mathrm{VI}+\mathrm{VII}+\mathrm{XX}+\mathrm{XXII})$ in absoluten Koinzidenzzahlen eingetragen, darunter die Tagesmittel des Luftdrucks und der Bodentemperatur von Dahlem und von Graz.

Die Bodentemperatur in Graz macht anscheinend den Dahlemer Verlauf vom 27. 2. bis 3. 3. 1941 verzögert mit kleinerer Amplitude mit. Doch scheint der Vergleich der Intensitätsänderungen der Höhenstrahlen an beiden Orten keinen besonderen Hinweis für einen Temperatureinfluß auf die Höhenstrahlenintensität zu ergeben, wie er sich bei den stärkeren Temperaturschwankungen in Dahlem gegenüber Graz hätte zeigen müssen.

In Fig. 10 sind sodann die Abweichungen der Höhenstrahlenintensität von ihrem Mittelwert in Prozenten über die Beobachtungstage vom 19. 2. bis 11. 3. 1941 dargestellt, gleichzeitig und darüber die Tagessummen der erdmagnetischen Variationen $\Sigma\Delta x$, $\Sigma\Delta y$, $\Sigma\Delta z$ von Potsdam-Niemegk. Sowohl die Absolutwerte wie die prozentischen Abweichungen der Höhenstrahlenintensität weisen einen sehr gleichartigen Verlauf an den beiden rund 700 km entfernten Orten bis zum zweiten Sturmtage auf. Insbesondere sei auf den übereinstimmenden Intensitätsanstieg vom 19. bis 26. 2. 1941 bei anscheinend nur wenig schwankenden erdmagnetischen Elementen und auf den gleichartigen Abfall vom 28. 2. bis 2. 3. 1941 bei dem überaus starken Magnetsturm hingewiesen. An beiden Orten wird erst am 2. 3. der Extremwert der Höhenstrahlenintensität erreicht in Übereinstimmung mit dem Extremwert von $\Sigma\Delta y$, während die anderen magnetischen Elemente $\Sigma\Delta x$ und $\Sigma\Delta z$ ihre Extremwerte bereits am 1. 3. zeigen. Die Ergebnisse an beiden Orten unterscheiden sich dadurch, daß die Intensitätsabnahme der Höhenstrahlung gegenüber ihren Höchstwerten in der Zeit vom 24. 2. bis 26. 2. in Graz nur 3,2 Proz., dagegen in Dahlem 5,3 Proz. beträgt, also dort 2,1 Proz. geringer als hier ist, wo das Nordlicht im Verlaufe des Sturmes zeitweilig im Süden von Dahlem auftrat.

Größere Unterschiede ergeben sich ferner beim Abklingen des Sturmes. So setzt nach dem 2. 3. in Graz eine viel schnellere Erholung als in Dahlem ein, wobei die Intensität in Graz sogar über die der Vorsturmtage etwas hinausgeht und im weiteren Verlauf der Nachstörung mit einem sekundären Minimum am 8. 3. 1941 schwankt, das in Dahlem nur schwach angedeutet ist. Wieweit dies Verhalten durch die stärkere Filterung oder den Unterschied in der geomagnetischen Breite oder, wahrscheinlicher, durch beide zusammen bedingt ist, wäre weiterhin zu untersuchen; denn bei der anfänglich so guten Übereinstimmung der Intensitätsangaben beider Orte sind apparative Unzulänglichkeiten der Grazer Anordnung wohl kaum für den späteren Verlauf anzunehmen, wenn auch nicht völlig von der Hand zu weisen.

Stundenwerte. Da die Konstanz der Intensitätsangaben der Apparaturen für kürzere Zeitspannen eher als für längere gewährleistet sein dürfte, so wurden sowohl die Ein- wie die Dreistundenwerte der Intensität für die Tage vom 27. 2. 1941 bis 4. 3. 1941 untersucht und

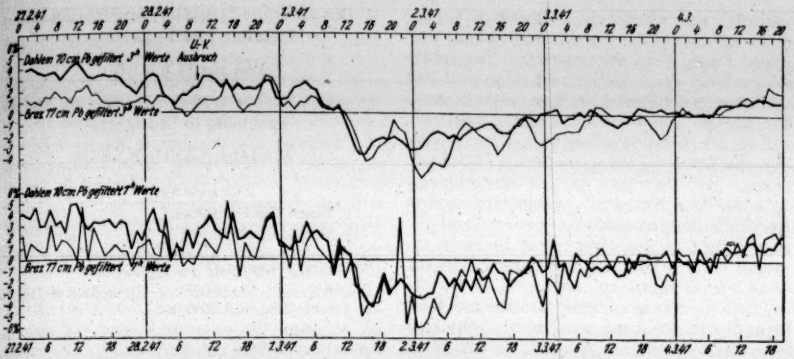

Fig. 11. Ein- und Dreistundenwerte gefilterter Vertikalstrahlen in Prozenten ihrer Abweichungen vom Mittelwert in Dahlem und Graz vom 27. 2. bis 4. 3. 1941.

in Fig. 11 gezeichnet. Stunden- wie Dreistundenwerte lassen an beiden Orten eine langsame Intensitätsabnahme bereits mit dem Beginn des 27. 2. 1941 erkennen. Am 28. 2., 9.30 Uhr, wurde ein umfangreicher Ultraviolettausbruch auf der Sonne mit anschließendem Mögel-Dellinger-Effekt auf der Erde beobachtet. Es fällt auf, daß schon einige Stunden vor und nach dieser Störung der Verlauf der Höhenstrahlung an beiden Orten sowohl in den Drei- als auch in den Einstundenwerten merklich übereinstimmend erfolgt. Dieser Gleichlauf wiederholt sich in den Nachmittagsstunden des 28. 2., besonders von 19 Uhr an. Er wird immer ausgeprägter und geht mit Einsetzen des erdmagnetischen Sturmes – am 1. 3. 1941, 3.56 Uhr – in völligen Gleichlauf an beiden Orten über, bis etwa zum 2. 3. 1941, 4 Uhr. Von da an scheint der Gleichlauf mehr und mehr spiegelbildlichem Verlauf Platz zu machen, bis am 4. 3., bei dem Einsetzen starker Nachstörungen, der Gleichlauf wieder etwas deutlicher in den Einstundenwerten hervortritt. Der übereinstimmende Verlauf zu den erwähnten Beobachtungszeiten scheint also von der Stärke der erdmagnetischen Schwankungen abhängig zu sein. Zählt man z. B. diejenigen Stunden- oder Dreistundenintervalle aus, bei denen die Intensität sich entweder gleich oder ungleichartig gegenüber dem vorhergehenden Zeitintervall gleichzeitig an beiden Beobachtungsarten ändert, so erhält man die in der Tabelle III angegebenen Zahlenwerte.

Es dürfte sich wohl um eine systematische Zu- bzw. Abnahme solcher örtlichen Koinzidenzen handeln, die an den beiden doch recht weit voneinander entfernten Orten in den Drei- und sogar in den Einstundenwerten aufzutreten

Tabelle III

Datum	Übereinstimmende		In Prozenten von 24 Stunden	
	Dreistundenwerte	Einstundenwerte	Dreistundenwerte	Einstundenwerte
27. 2. 41	13	13½	54	56
28. 2. 41	16½	15	69	61
1. 3. 41	17	17	70	70
2. 3. 41	9	11	38	44
3. 3. 41	15	10	63	40
4. 3. 41	12½	11	52	46

scheint. Die Höhenstrahlung verhalt sich also ähnlich wie der Erdmagnetismus in bezug auf örtliche Erstreckung und Änderungen, was ja ohne weiteres verständlich ist, wenn der Erdmagnetismus die Höhenstrahlenintensität steuert. Ein Gleichlauf in der Höhenstrahlenintensität entfernter Orte würde also auf das Vorhandensein erdmagnetischer Einflüsse schließen lassen. Andererseits scheint aber ein Gleichlauf an den beiden Beobachtungsorten auch schon aufzutreten, wenn die erdmagnetischen Elemente noch wenig gestört verlaufen. So ist z. B. auf den bereits hohen Wert solcher Koinzidenzen am 28. 2. 1941, also noch vor Einsetzen des magnetischen Sturmes, hinzuweisen. An diesem Tage trat die Störung mit dem Ultraviolettausbruch auf der Sonne und mit dem Mögel-Dellinger-Effekt auf der Erde bereits auf, während die erdmagnetischen Elemente mit Ausnahme dieser Kurzstörung sich noch vollkommen normal verhielten. Der Mögel-Dellinger-Effekt ist das Anzeichen für eine stärkere Störung der Ionosphäre, hervorgerufen durch die von der Sonne ausgesandten Photonen. Eine direkte oder

indirekte Einwirkung dieser Photonen auf die Höhenstrahlung oder eine Wechselwirkung zwischen ihnen und der gestörten Ionosphäre kommt wohl kaum in Betracht oder wird sich schön wegen der kurzen Zeitdauer nicht bemerkbar machen können. Eher wäre anzunehmen, daß mit dem Ultraviolettausbruch Störungen des hypothetischen sonnenmagnetischen Feldes auftreten, das seinerseits die Höhenstrahlungsschwankungen hervorruft, welche sich in dem Gleichlauf der Intensität an zwei entfernt gelegenen Beobachtungsorten zeigen. Die Beobachtungen ergeben aber auch schon zwei Tage vor dem Ultraviolettausbruch einen gewissen Gleichlauf in der langsamen Intensitätsabnahme. Vielleicht deuten sich damit zunehmende Störungen im sonnenmagnetischen Felde an, die schließlich zum Ultraviolettausbruch und zu der Teilchenstrahlung der Sonne führen. So ließe sich der zeitweilige Gleichlauf schon einige Tage vor Einsatz der erdmagnetischen Störungen als Wirkung des sonnenmagnetischen Feldes ansprechen. Danach würden die magnetisch bedingten Intensitätsänderungen der Höhenstrahlung durch die Änderung des sonnenmagnetischen Feldes eingeleitet und die darauffolgenden erdmagnetischen Störungen verstärkt fortgesetzt. Die magnetischen Einflüsse auf die Höhenstrahlen scheinen daher durch die Schwankungen des erdmagnetischen Feldes nicht allein erklärbar, sondern ebenfalls auf die Möglichkeit des Bestehens eines äußeren sonnenmagnetischen Feldes hinzuweisen, wie die sehr plausible Erklärung[17]) für die gleichartige Lage des Knies beim Breiteneffekt in verschiedener Seehöhe. Gleichzeitige Registrierungen der Höhenstrahlen an weit voneinander entfernten Orten unter möglichst gleichartigen und noch weiter verfeinerten Bedingungen könnten neue Möglichkeiten zur Verfolgung der Sonnenaktivität bieten, die auch für die weitere Erschließung der erdmagnetischen Variationen und die damit zusammenhängenden Fragen praktischer Art von Bedeutung wären.

17) L. Jánossy, Zeitschr. f. Phys. **104**, 430, 1937.

Berlin-Dahlem, 5. Mai 1943.

(Eingegangen 7. Mai 1943)

Die amorphe Struktur von Metalloiden, Metallen und Legierungen

Von Hans Richter

(Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Metallforschung in Stuttgart)[1])

Mit Tafel XXVII–XXXIII

Inhaltsangabe

I. Stand des Problems.
II. Versuchsanordnung.
III. Orientierende Untersuchungen an Flüssigkeiten. Struktur des Kollodiums.
IV. Amorphe Struktur von Elementen in Durchstrahlung und Reflexion.
1. Bor.
2. Silizium.
3. Phosphor.
4. Schwefel.
5. Jod.
6. Arsen.
7. Antimon.
8. Selen.
9. Tellur.
10. Thallium.
11. Gallium.
12. Blei.
13. Zinn.
14. Indium.
15. Wismut.
V. Allgemeine Gesetzmäßigkeiten amorpher Elemente.
1. Vergleich der Elektronen- und Röntgenwerte.
2. Diskussion der Verschiedenheit der *d*-Werte bei Durchstrahlung und Reflexion.
3. Aufbau dünner Schichten.
VI. Amorphe Struktur von Legierungen in Durchstrahlung.
1. System: Arsen-Antimon.
2. System: Antimon-Selen.
3. System: Gallium-Antimon.
4. System: Gallium-Indium.
5. System: *Sn-Bi* (Eutekt.).
6. System: *Sn-Pb* (Eutekt.).
7. System: *Pb-Bi* (Eutekt.).
8. System: *Sn-Bi-Pb* (Rose-Metall).
9. System: *Sn-Bi-Pb-Cd* (Lipowitz-Metall).
VII. Allgemeine Gesetzmäßigkeiten amorpher Legierungen.
VIII. Rück- und Ausblick.

I. Stand des Problems

Die Frage nach der Existenz amorpher Strukturen spielt besonders bei polierten Metalloberflächen eine Rolle. Die ersten Arbeiten zur Lösung dieser Aufgabe gehen auf Thomson (1), French (2) und Raether (3) zurück. Nachdem Thomson an polierten Metallen zunächst keine

1) Eingereicht zur Erlangung des Grades eines Dr. phil. habil. in der Fakultät für Naturwissenschaften und Ergänzungsfächer der Technischen Hochschule Stuttgart.

Interferenzen beobachten konnte, erhielten French und Raether an polierten Oberflächen ein Elektronenstreubild, das ähnlich dem Röntgenbild von Flüssigkeiten und Gläsern nur aus zwei bis drei ganz diffusen Interferenzringen besteht. Auf Grund dieses Befundes glaubten sie, den experimentellen Beweis für die Beilbysche Theorie (4) erbracht zu haben, die besagt, daß beim Polierprozeß die Metalloberfläche in kleinsten Bereichen infolge der Reibungswärme aufgeschmolzen und in einen quasiflüssigen Zustand übergeführt wird. Nach Kirchner (5) kann jedoch ein verwaschenes Beugungsbild auch durch eine starke Verbreiterung der Interferenzen des normalen Raumgitters zustande kommen. Thomson (6) wies im Zusammenhange damit auf den Einfluß des inneren Potentials (Brechung) hin. Danach ist bei der Reflexion an sehr glatten Oberflächen eine Verbreiterung der kristallinen Ringe und ein Kleinerwerden der Radien zu erwarten; ganz ähnlich deutete Burwell (7) die verwaschenen Interferenzen des Polierprozesses. Ähnliche Streubilder[2]) wie beim Polieren von Metallen beobachtete Germer (8) an aufgedampftem Zinksulfid (*ZnS*). Ein verwaschenes Streubild ist somit niemals ein eindeutiges Kennzeichen einer amorphen Struktur. Nachdem der experimentelle Befund von French und Raether durch Reflexionsversuche von Miwa (10), Darbyshire und Dixit (11), Dobinski (12), Plessing (13) und Fuller (14) bestätigt werden konnte, schlug Cochrane (15) zur Sicherung und weiteren Erforschung der Polierstruktur Gold auf Kupfer nieder und polierte anschließend die Goldschicht. Eine Reflexionsaufnahme der polierten Goldoberfläche zeigte das bekannte verwaschene Beugungsbild. Nach Entfernen der Kupferunterlage erhielt Cochrane in Durchstrahlung genau das gleiche Bild wie in Reflexion. Beim Beschießen der Goldfolie mit Elektronen kristallisierte die Folie sehr rasch. Dieses erweiterte Experiment von Cochrane bestätigte also voll und ganz den experimentellen Befund der Reflexionsversuche und die Vorstellungen von French, Raether u. a.

Es sollte nun kein Zweifel mehr bestehen, daß der Poliervorgang tatsächlich die Entstehung einer dünnen, glasartigen Oberflächenschicht bewirkt, zumal Versuche von Hopkins (16) und Lees (17) sogar erlaubten, die Dicke der Beilby-Schicht zu messen. Bei genauerer Betrachtung der beim Polierprozeß erhaltenen Streubilder stellt man eine starke Verwaschenheit der beobachteten Interferenzen fest; weiter sind ganz im Gegensatz zu den Röntgenstreubildern von Flüssigkeiten die ersten beiden Interferenzringe meistens von nahezu gleicher Intensität. Wenn in der Polierstruktur tatsächlich eine flüssigkeitsähnliche Atomanordnung vorliegen soll, so müßten gemeinsame Züge zwischen der Polierstruktur und der Struktur flüssiger Metalle vorhanden sein. Leider existieren in der Literatur für einen solchen Vergleich noch keine Durchstrahlungsaufnahmen mittels Elektronenstrahlen von flüssigen Metallen bzw. von Flüssigkeiten überhaupt; auch sind Streubilder von polierten Metalloberflächen trotz der großen Zahl der erschienenen Arbeiten kaum veröffentlicht worden. So ist in Fig. 2 das Streubild einer polierten[3]) Nickeloberfläche wiedergegeben. Man beobachtet zwei verwaschene Ringe, ihre Lage ändert sich mit der Poliermethode. Im allgemeinen sind die an polierten Oberflächen erhaltenen Interferenzringe nur sehr schwer zu erkennen. Sogar die entscheidenden Aufnahmen von Cochrane an poliertem Gold lassen infolge der diffusen Schwärzung des Untergrundes in Durchstrahlung kaum und in Reflexion noch viel weniger einen Interferenzring deutlich sichtbar werden. Weiter tritt noch erschwerend hinzu, daß sich der bei flüssigen Metallen mit Röntgenstrahlen beobachtete Gang von d_1, der Periode des innersten Ringes, mit dem Atomvolumen bei den Polierstrukturen nicht abzeichnet. Hier werden die Interferenzlagen verschiedener Metalle nahezu gleich gefunden, obwohl deren Atomradien in den entsprechenden Kristallgittern Unterschiede bis zu 30 Proz. aufweisen. Vergleicht man ferner die Reflexionsaufnahmen von wirklichen Flüssigkeiten wie Quecksilber [Bailey (18)] und Öl [Murison (19)] mit den Polierstrukturen, so wird in allen drei Fällen nahezu das gleiche Elektronenstreubild erhalten, wohingegen die Röntgenaufnahmen von Quecksilber [Prins (20)] und Öl [Trillat (21)] hinsichtlich der Lage und Intensitätsfolge der Interferenzen deutlich verschieden voneinander und besonders vom Elektronenbefund sind. Unter diesen Umständen kann das vorliegende Material kaum als ein sicherer Beweis für das Vorhandensein amorpher Strukturen beim Polieren von Metallen und damit als eine feste Stütze der Beilbyschen Theorie angesprochen werden.

Nicht nur bezüglich der Struktur polierter Metalloberflächen, sondern auch im Hinblick auf den Aufbau dünnster Metallschichten herrscht

2) Germer konnte ferner zeigen, daß auch Cu_2O und unpoliertes *SiC* ein ganz ähnliches Beugungsbild wie polierte Metalle liefern; auch bei früheren Untersuchungen fand Germer (9) keinerlei Anzeichen einer amorphen Phase.

3) An anderer Stelle wird demnächst speziell von den Polierstrukturen die Rede sein (Physik Zeitschr. 1943).

nicht volle Klarheit. So liefert nach Kirchner (22) eine dünn aufgedampfte Schicht infolge der Kleinheit der Kristallite zunächst verbreiterte Interferenzen als Diagramm des „kolloidalen"[4]) Zustandes. Der Übergang aus dem kolloiden in den grobkristallinen Zustand kann bei geeigneten Kristallen (CdJ_2) spontan erfolgen; er wird im allgemeinen durch weiteres Aufdampfen, Lagern oder Glühen erreicht. Einen sehr interessanten Fall des Aufbaues einer dünnen Metallschicht beschreibt Prins (24). Beim Aufdampfen von Antimon erhält er in dünnen Schichten wenige verbreiterte Interferenzen als Diagramm des „amorphen" Zustandes[5]). Der Übergang aus der amorphen in die kristalline Phase findet nach Prins plötzlich statt und wird durch stärkeres Aufdampfen, mechanische Erschütterung oder Glühen erreicht. Prins deutet also die verbreiterten Interferenzen nicht als Teilchengrößeneffekt, sondern als Streubild des amorphen Zustandes.

Ein Überblick über das gesamte experimentelle Material läßt also zur Zeit noch keinen sicheren Schluß bezüglich der Frage zu, ob die Existenz amorpher Schichten bei dünnen Folien bzw. beim Polierprozeß als gesichert gelten kann. Es war daher Aufgabe dieser Arbeit, dünne Metallschichten auf ihre Struktur hin zu untersuchen, die hierbei beobachteten Gesetzmäßigkeiten auf einfache Legierungen auszudehnen und an ihnen zu prüfen.

II. Versuchsanordnung

Die Elektronenbeugungsaufnahmen wurden mit einem von Dr. Seemann (Freiburg i. Br.) gelieferten Elektronenrohr gemacht. An das würfelförmige Mittelstück des Beugungsrohres sind beiderseits mittels Gummidichtungen Rohre angesetzt. Das eine Rohr enthält die Glühkathode und besteht aus Bleiglas, während das andere zur Abschirmung des magnetischen Erdfeldes aus Eisen konstruiert ist. Im Endverschluß dieses Rohres sind vier Photoplatten untergebracht, die nacheinander in den Strahlengang gedreht werden können. Es sind somit vier Aufnahmen hintereinander möglich. Die Entfernung der photographischen Platte vom Präparat beträgt 42 cm. Die Ausblendung des Elektronenstrahles erfolgt mit Hilfe zweier Blenden von je 0,1 mm Bohrung in einem Abstand von 15 cm.

Betont sei, daß alle Teile des Elektronenrohres mittels Gummi abgedichtet sind. Trotz der großen Zahl der Dichtungen ließ sich ein sehr gutes Vakuum erreichen. Während längerer Betriebspausen konnte, wie eine Prüfung mit dem Geißler-Rohr ergab, ein Vakuum von etwa $^1/_{10}$ mm Hg tagelang aufrechterhalten werden. Die Bedienung des Elektronenrohres, vor allem das Justieren des Glühfadens, ist sehr leicht und gestattet ein rasches Arbeiten. Im Gegensatz zu Elektronenapparaturen mit magnetischer Fokussierung ist die Stromentnahme bei großer Helligkeit auf dem Leuchtschirm gering, so daß sich die Spannung leicht konstant halten läßt.

Als Hochspannungsquelle diente ein von Koch & Sterzel (Dresden) als Sonderauftrag gebauter Kondensatorröntgenapparat in Greinacher-Schaltung. Bei 60-kV-Röhrenspannung betrug nach oszillographischen Messungen die Welligkeit der Spannung ± 1 Proz. bei 5 mA Stromentnahme. Für die Aufnahmen selbst wurde ein Strom von höchstens 0,5 mA benötigt. Zum Ausgleich von Netzspannungsschwankungen war primärseitig ein Thoma-Spannungsregler vorgeschaltet. Als Filmmaterial wurde Agfaphototechnischer Film A verwandt. Die Belichtungszeiten betrugen bei Durchstrahlung 5 bis 10 Sekunden, bei Reflexion waren sie etwas größer. Beugungsaufnahmen an Gold dienten zur Eichung der Apparatur. Die Auswertung der Aufnahmen erfolgte, abgesehen von wenigen Fällen, photometrisch; dabei ergab sich keine wesentliche Abweichung gegenüber den durch Ausmessen mit einem Lineal erhaltenen Werten. Für die Bestimmung von d, des Netzebenenabstandes bei kristallinen und der Periode bei nichtkristallinen (amorphen) Stoffen, ergab sich unter Berücksichtigung der Braggschen Gleichung sowie der geometrischen Verhältnisse die empirische Beziehung: $2r \cdot d = 40$, wobei d in Å und r in mm auszudrücken ist ($2r$ = Durchmesser eines Beugungsringes). Diese Beziehung gilt auch für Aufnahmen mit streifendem Eintritt der Strahlung. Eine Linienverschiebung infolge Brechung wurde nur in wenigen Fällen beobachtet. Meistens handelte es sich auch bei den Reflexionsversuchen um eine Durchstrahlung kleinster aus der Oberfläche herausragender Grate. Für die Reflexionsaufnahmen wurde an Stelle des unteren Plattenträgers eine Abdeckplatte ins Beugungsrohr eingebaut, die gestattet, den Primärstrahl erst am Schluß der Aufnahme als Nullmarke zur Ausmessung der Ringradien aufzudrucken; hierzu wurde das Präparat vollends aus dem Strahlengange herausgedreht und die Abdeckplatte

4) Das Wort „kolloidal" wird in der Literatur zur Bezeichnung eines feinkristallinen wie auch amorphen Zustandes gebraucht. Um Unklarheiten auszuschalten, wird im folgenden zur Charakterisierung eines nichtkristallinen Zustandes das Wort „amorph" benutzt. Bezüglich der Definition von amorph vgl. die Arbeit von Glocker und Hendus (23).

5) Gleiches beobachtet Rama Swamy (25) beim Aufdampfen von Au.

zurückgeklappt. Diese Methode erwies sich für eine quantitative Auswertung der Reflexionsaufnahmen als sehr brauchbar. Dabei hat sich immer wieder gezeigt, daß solche Aufnahmen an Genauigkeit den Durchstrahlungsaufnahmen nicht wesentlich nachstehen.

Zur Glühbehandlung der Präparate wurde ein Hochvakuumglühofen gebaut, der nach leichtem Umbau auch als Aufdampfvorrichtung benutzt werden konnte. Ein vertikal stehendes und einseitig offenes Quarzrohr ist durch einen wassergekühlten Metallschliff verschlossen. Ein von oben über das Quarzrohr geschobener Widerstandsofen erhitzt durch Wärmestrahlung die Präparate auf die von einem Thermoelement angezeigte Temperatur. Mit einer angeschlossenen *Hg*-Diffusionspumpe konnte bei Kühlung mit flüssiger Luft ein Vakuum von $1 \cdot 10^{-6}$ mm *Hg* mühelos erreicht und aufrechterhalten werden.

Um Veränderungen der aufgedampften Schichten an Luft auf dem Wege von der Aufdampfapparatur zum Elektronenrohr zu vermeiden, wurde eine Aufdampfvorrichtung an das Mittelstück der Elektronenröhre angebaut. So befand sich in einem Abstand von 4,5 cm vom Objektträger (Kollodiumfolie) eine Wolframglühspirale. Der zu untersuchende Stoff wurde entweder als Stäbchen in die Glühspirale eingeführt oder in ein einseitig offenes, durch einen Heizdraht gestecktes Quarzröhrchen gebracht. Der Aufdampfvorgang konnte durch ständige Beobachtung des Interferenzbildes auf dem Leuchtschirm verfolgt werden. Zur Erreichung eines möglichst guten Hochvakuums wurde unmittelbar am Beobachtungsraum nocheine zweite *Hg*-Diffusionspumpe mit Kühlfalle angeschlossen.

Im Laufe der Untersuchungen erwies es sich als notwendig, dünne Metallfolien im Elektronenrohr bei höheren Temperaturen zu beobachten. Für diesen Zweck wurde ein kleines Heizöfchen gebaut. Das zylinderförmige Öfchen besteht aus einem Porzellankörper von 25 mm Innendurchmesser und 40 mm Höhe; es besitzt in der halben Zylinderhöhe zwei Bohrungen von 3 und 5 mm Durchmesser zum Ein- und Austritt der Strahlung. Der Heizdraht (Wolframdraht) ist bifilar gewickelt, um magnetische Störungen auszuschließen. Das Öfchen wurde so im würfelförmigen Teil des Beugungsrohres angebracht, daß die Strahlung durch die Bohrung des Öfchens treten und in dessen Inneren das zu untersuchende Präparat treffen konnte. Ein am Präparathalter angebrachtes Thermoelement gestattete die Temperaturmessung. Um eine Erwärmung des Elektronenrohres, besonders der Gummidichtungen und der Kittstellen, zu vermeiden, wurde der würfelförmige Teil mit einer Wasserkühlung versehen und auf der oberen wie unteren Seite des Würfels je ein Messingzylinder von 12 cm Höhe als Distanzstück mittels eines Flansches aufgeschraubt.

III. Orientierende Untersuchungen an Flüssigkeiten. Struktur des Kollodiums

Um zunächst einen Anhalt für das Aussehen von Beugungsaufnahmen von Flüssigkeiten mittels Elektronenstrahlen zu gewinnen, wurde ein dünner Ölfilm[6]) unmittelbar durchstrahlt. Bei der Herstellung solcher Filme ist zu beachten, daß die auf einem Metallblättchen mit einer Bohrung von 0,5—1,0 mm durch Benetzen mit Öl entstehenden Filme für die Durchstrahlung viel zu dick sind und daher nur eine allgemeine diffuse Schwärzung liefern. Steigert man jedoch kurzzeitig den Elektronenstrom auf 5 mA und mehr, so tritt lokal ein langsames Verdampfen des Ölfilmes ein, bis sich plötzlich bei entsprechender Filmdicke die Flüssigkeitsinterferenzen des Öles[7]) auf dem Leuchtschirm deutlich abzeichnen. Jetzt geht man, um ein Zerplatzen des Filmes zu vermeiden, sofort auf die normalen Strom- und Spannungsverhältnisse zurück und kann dann solche Streubilder mühelos photographisch festhalten. Fig. 1 zeigt eine solche Elektronenaufnahme von Ölsäure ($C_{18}H_{34}O_2$). Auffallend ist die Schärfe der beobachteten Ringe[8]). Wie bei Röntgenaufnahmen von Ölen [Katz und Selmann (27)] und flüssigen Kohlenwasserstoffen [Glocker und Hendus (23)] ist auch hier der innerste Ring der weitaus intensivste, ein zweiter und dritter Ring sind genau wie dort gerade noch erkennbar. Die Übereinstimmung zwischen Elektronen- und Röntgenbefund [Katz (28)] ist auch bezüglich des beobachteten Absolutwertes von d_1 recht gut. Nach der Braggschen Gleichung wurde als Periode d_1 erhalten:

$$(d_1)_E = 4{,}51\ \text{Å} \qquad d_2/d_1 = 0{,}50$$
$$(d_1)_R = 4{,}56\ \text{Å} \qquad d_2/d_1 = 0{,}56$$

Auf Grund dieses Befundes hat man auch für flüssige Metalle in Durchstrahlung noch recht scharfe Interferenzringe zu erwarten.

6) Über die Untersuchungen an Ölen soll später eingehend berichtet werden (Physik. Zeitschr. **45**).

7) Beim Zusammenschreiben dieser Arbeit wurden wir auf eine Veröffentlichung von Maxwell (26) aufmerksam. Danach hat Maxwell einige dünne Ölfilme mittels Elektronenstrahlen untersucht. Die von ihm beobachteten d-Werte und Verhältniszahlen sind etwa von gleicher Größe, wie wir sie bei den verschiedensten Ölen erhalten haben.

8) Infolge der kurzen Wellenlänge und der starken Dämpfung der Elektronenstrahlen ist die Mindestgröße der zur Erzeugung scharfer Interferenzen erforderlichen Kohärenzbereiche bei Elektronenstrahlen wesentlich kleiner als bei Röntgenstrahlen.

So wurde Gallium, das bei etwa 30° schmilzt und sich durch Unterkühlen leicht bei Zimmertemperatur flüssig erhalten läßt, auf Kollodium im Hochvakuum aufgedampft und durchstrahlt. Auch hier wurde ein Streubild (Fig. 3) erhalten, das hinsichtlich der Intensitätsfolge und Lage der Beugungsringe mit dem Röntgenbild von flüssigem Gallium [Menke (29)] vollkommen identisch ist. Auffallend ist wieder die Schärfe und die große Intensität des innersten Ringes, dem ein Nebenring genau wie beim Röntgenbefund angelagert ist. Aus der Schärfe der beobachteten Flüssigkeitsinterferenzen dürfen wir keineswegs eine streng periodische Atomanordnung folgern, wie sie etwa bei einem Kristall vorliegt, sondern wir können lediglich schließen, daß von den Atomen der Flüssigkeit ganz diskrete Abstände mit nur geringen Schwankungen bevorzugt eingenommen werden [Debye und Menke (30) und Prins (31)]. Ein Reflexionsversuch an aufgedampftem Gallium [Papsdorf (32)] auf Kollodium oder einem Metallblock als Träger ergab das gleiche Streubild (Fig. 4) wie die Durchstrahlungsaufnahme. Hier handelt es sich offenbar um eine Durchstrahlung der aus der Oberfläche des Schichtträgers herausragenden Grate, die ebenfalls mit einer dünnen Galliumschicht bedeckt sind.

Bei den Reflexionsversuchen an Ölen, die in dünner Schicht auf einen Metallblock aufgetragen wurden, liegen die Verhältnisse anders. Hier sind die Oberflächengrate der Unterlage vollkommen mit Öl bedeckt, so daß jetzt der Fall der Reflexion an einer vollkommen ebenen Öloberfläche vorliegen sollte. Tatsächlich beobachtet man nicht die scharfen Ringe der Durchstrahlung, die durch Brechungseinfluß eine gewisse Verschiebung nach kleinen Winkelwerten erfahren haben, sondern zwei stark verwaschene Ringe [Murison (19)] (Fig. 6), deren Lage $\left(d_1 \sim 3{,}10\,\text{Å}, \frac{d_2}{d_1} = 0{,}49\right)$ und Intensitätsverteilung mit der Durchstrahlungsaufnahme nichts mehr gemeinsam haben. Hierbei kann es sich kaum um eine Streuung an einer extrem dünnen Oberflächenschicht des Öles handeln, sondern nur um einen Streuvorgang an den aus der ebenen Flüssigkeitsoberfläche des Öles frei herausragenden und regellos orientierten Kohlenwasserstoffketten[9]); es liegt somit reine Gasstreuung vor.

Im Laufe der Untersuchungen wurde Kollodium sehr oft als Träger für die aufgedampften Metallschichten verwandt, da die Streuung am Kollodium kaum einen nennenswerten Beitrag zum Interferenzbild liefert gegenüber der wesentlich stärkeren Streuung aufgedampfter Metallschichten. Trotzdem war es angezeigt, sich zunächst einmal eine Vorstellung vom Streubild des Kollodiums selbst zu machen. In Fig. 5 ist eine Durchstrahlungsaufnahme von Kollodium [Thomson und Reid (33), Kirchner (34)] wiedergegeben. Der innerste Ring ist wie bei Flüssigkeiten der intensivste, die beiden anderen Ringe sind wesentlich schwächer. Den drei amorphen Ringen[10]) entsprechen etwa die Perioden: $d_1 = 4{,}75$ Å, $d_2 = 2{,}10$ Å und $d_3 = 1{,}17$ Å mit den Verhältniswerten: $d_2/d_1 = 0{,}44$ und $d_3/d_2 = 0.56$[11]). Schon eine frisch hergestellte Kollodiumfolie lieferte mitunter neben den drei amorphen Ringen einzelne scharfe Debye-Kreise. Nur in den seltensten Fällen gelang es, dieses Ringsystem wie in Fig. 7a für sich allein zu erhalten. Dieses Streubild ist auffallenderweise mit dem des Paraffins [Garrido und Hengstenberg (35)] vollkommen identisch. Nach längerem Lagern der Kollodiumfolie wurden mitunter Flächengitterinterferenzen (Fig. 7b) beobachtet; diese stimmen wieder mit denen des Paraffins überein, wie schon Kirchner (34) und Taylor-Jones (36) fanden. Als Kantenlänge der Elementarzelle ergaben die eigenen Messungen: $a_1 = 4{,}94$ Å und $a_2 = 7{,}41$ Å. Für die Reflexionsversuche an Kollodium wurde ein dünnes Kollodiumhäutchen auf einem polierten Metallblock aufgefangen und streifend angestrahlt. Das Streubild zeigt einen intensiven innersten Ring und zwei weitere im Gegensatz zur Durchstrahlungsaufnahme sehr verwaschene Ringe. Ihre Perioden sind jetzt größer als bei der Durchstrahlung, vielleicht liegt hier eine Überlagerung der molekularen Streuung am Kollodium (Durchstrahlung) und der atomaren Streuung an auf der Kollodiumoberfläche adsorbierten Gasen (Kohlenwasserstoffketten) vor.

IV. Amorphe Struktur von Elementen in Durchstrahlung und Reflexion

Die Versuche an Ölen und flüssigem Gallium haben gezeigt, daß es tatsächlich möglich ist, an Flüssigkeiten mittels Elektronenstrahlen Streubilder zu erhalten, die mit dem Röntgenbefund

9) Diese Annahme ist um so wahrscheinlicher, als mitunter neben den verwaschenen Ringen scharfe gerade Linien als Streuung an Liniengittern von gerichteten Kohlenwasserstoffketten beobachtet wurden. Gerade das Auftreten von Liniengitterinterferenzen macht es unwahrscheinlich, daß die obigen verwaschenen Interferenzen durch Streuung der Elektronen an Öldampf infolge lokaler Erwärmung hervorgerufen werden.

10) Es sei bemerkt, daß bei den in Durchstrahlung untersuchten Ölen bisweilen ein fast gleicher d_1-Wert mit nahezu den gleichen Verhältniswerten der Perioden gefunden wurde.

11) Hinsichtlich der Bedeutung von d_2/d_1 bzw d_3/d_2 siehe S. 417.

in vollem Einklang stehen. Wir dürfen deshalb erwarten, daß die Streuung von Elektronen an festen amorphen Stoffen ähnliche Streubilder liefert. Es sollen nun einige Elemente auf ihre Neigung zur Bildung fester amorpher Schichten untersucht werden. Für die Herstellung solcher Schichten erwies sich das Verdampfen der Metalle im Hochvakuum als der einfachste Weg. Die Methode des Aufdampfens fand daher vielfache Anwendung bei den folgenden Untersuchungen.

1. Bor

Von Bor sind zwei Modifikationen bekannt: das kristalline Bor von schwärzlichgrauer Farbe und der Dichte 2,34 und das als braunes Pulver vorkommende sogenannte „amorphe“ [12]) Bor mit der Dichte 1,73.

Das Elektronenstreubild des käuflichen amorphen Bors zeigt neben schwachen Debye-Kreisen zahlreiche scharfe Einzelreflexe, welche die kristalline Struktur des Präparates beweisen. Eine genaue Prüfung des zum beobachteten Streubild gehörigen Raumgitters ist nicht möglich, da eine röntgenographische Strukturbestimmung des gewöhnlichen kristallinen Bors noch nicht vorliegt. Wurde käufliches Bor im Elektronenrohr mittels einer Wolframspirale auf Kollodium aufgedampft, so ergab eine Durchstrahlung die Fig. 9. Das ganze Aussehen des Streubildes weist auf eine amorphe Anordnung der Boratome hin. Dem beobachteten Ring entspricht die Periode [13]): $d_1 = 3{,}77$ Å. Die aufgedampfte Schicht blieb im Hochvakuum oder in einer Sauerstoffatmosphäre während mehrerer Stunden unverändert, aber bei der geringsten Berührung mit Luft bildete sich sofort das kristalline Bornitrid. Die Frage, ob der Interferenzring der Fig. 9 dem in glasiger Form vorkommenden Bortrioxyd (B_2O_3) zuzuordnen ist, kann zugunsten des amorphen Bors entschieden werden. Röntgenographische Strukturuntersuchungen von Warren, Krutter und Morningstar (37) und von Randall, Rooksby und Cooper (38) an glasigem B_2O_3 ergeben nämlich zwei diffuse Ringe mit $d_1 = 4{,}12$ Å und $d_2 = 2{,}08$ Å.

Reflexionsversuche an aufgedampftem Bor lieferten das amorphe Streubild der Durchstrahlung. Die nichtkristalline Borschicht auf metallischer Unterlage als Träger blieb im Hochvakuum über Stunden ebenfalls unverändert; eine kurze Berührung mit Luft führte auch hier sofort zur Bildung von Bornitrid. Wurde käufliches Bor in der Aufdampfapparatur auf Metallblöcke aufgedampft und anschließend ohne jede Berührung mit Luft etwa drei Stunden bei 400 bis 500° C geglüht, so ergab ein Streuversuch die Fig. 8. Die Einzelreflexe und die Debye-Kreise sind identisch mit denen des Ausgangsmaterials, die zwei schwachen Ringe mit ausgeprägter Textur gehören jedoch zum Gitter des Bornitrids.

Durch Glühbehandlung kann also die durch Aufdampfen von Bor gewonnene amorphe Phase in die kristalline Ausgangsform zurückverwandelt werden. Bor liegt somit in dünnen Schichten in der amorphen, flüssigkeitsähnlichen [14]) Form vor. In diesem Zustande neigt Bor schon bei gewöhnlicher Temperatur stark zur Bildung von Bornitrid, das kristalline Bor setzt sich dagegen weit weniger rasch in Bornitrid um.

2. Silizium

Von Silizium sind verschiedene Arten mit sehr verschiedener Reaktionsfähigkeit bekannt. Diese Unterschiede sind durch sekundäre Umstände wie Teilchengröße, Oberflächenausbildung, Gehalt an Verunreinigungen usf. bedingt. Kristallographisch zeigen alle Siliziumarten das gleiche kubische Gitter (Dichte 2,33). Die amorphe Form von Silizium ist nicht bekannt, wohl aber existiert eine solche beim glasig erstarrten SiO_2 [Warren (39) und Radczewski und Richter (40)].

Beim Aufdampfen von Silizium auf Kollodium mittels einer Wolframspirale ergab die Durchstrahlung mitunter ein der Fig. 9 ähnliches Streubild. Hier trat ebenfalls nur ein einziger verbreiterter Ring auf mit $d_1 = 3{,}64$ Å. Dabei kann es sich nicht um die amorphe Form des glasigen SiO_2 handeln, für das nach Röntgenuntersuchungen von Warren (39) $d_1 = 4{,}32$ Å ist. Silizium schlägt sich bei der Kondensation aus der Dampfphase offenbar amorph nieder.

Aufgedampfte Siliziumschichten mit metallischen Unterlagen als Träger lieferten in Reflexion das amorphe Streubild der Durchstrahlung (Fig. 10), nur ergab sich bei den Reflexionsversuchen ein etwas größerer d_1-Wert ($d_1 = 3{,}76$ Å). Eine hierbei häufig wiederkehrende Aufnahme [15]) von etwas abweichendem Charakter (Fig. 11) zeigt einen intensiven, inneren Ring mit einem stark verwaschenen Hof, der nach außen scharf abgesetzt ist. Die amorphe Struktur des Siliziums

12) Es hat sich im Laufe der Untersuchungen häufig gezeigt, daß als „amorph“ bezeichnete Stoffe der Chemie meistens nicht amorph, sondern kristallin sind.

13) Bei *B* und *Si* ist infolge der geringen Intensität und der starken Verwaschenheit des beobachteten amorphen Ringes die Meßgenauigkeit nicht so groß wie bei den anderen untersuchten Elementen.

14) „Flüssigkeitsähnlich“ wird im folgenden als identisch mit amorph gebraucht.

15) Ein ähnliches Streubild wurde manchmal auch bei *B* und *P* beobachtet.

auf Metallblöcken als Träger änderte sich bei kurzzeitiger Berührung mit Luft nicht. Beim Lagern wurde das Streubild diffuser, so daß die Flüssigkeitsstruktur kaum noch zu erkennen war; mitunter traten nach längerem Lagern im Vakuum zusätzlich einzelne Einkristallreflexe auf, die sich dem kristallinen Silizium zuordnen ließen. Das amorphe Streubild des Siliziums kann nicht durch eine wachsende Verbreiterung der Ringe des Siliziumgitters erklärt werden, da die Ringlage der ersten Interferenz in beiden Fällen deutlich eine andere ist. Den Nachweis, daß die nichtkristalline Struktur tatsächlich dem amorphen Silizium zuzuordnen ist, erbringt die Fig. 12. Hier wurde die durch Aufdampfen auf einen Nickelblock gewonnene, anfangs amorphe Siliziumschicht durch mehrstündiges Glühen[16]) bei etwa 500° C im Hochvakuum über die feinkristalline[17]) Struktur in den normalen kristallinen Zustand (Fig. 12) übergeführt. Aus der völligen Übereinstimmung dieser Struktur mit der des kristallinen Siliziums folgt, daß die amorphe Siliziumphase durch den Glühprozeß in die kristalline zurückgeführt wurde.

In dünnen Schichten sind also die Siliziumatome in der amorphen, flüssigkeitsähnlichen Packung angeordnet. Solche amorphen Siliziumschichten sind bei gewöhnlicher Temperatur recht beständig und verändern sich auch an der Luft nicht wesentlich.

3. Phosphor

Von Phosphor existieren mindestens vier Modifikationen, deren Strukturen zum Teil noch sehr umstritten sind:

a) Farbloser weißer Phosphor, mitunter auch gelber Phosphor (Dichte 1,82) genannt, entsteht beim langsamen Sublimieren im Vakuum unter Luftabschluß; dabei schlägt er sich in Form von kubischen Kristallen nieder, für die nach Natta und Passerini (41) bei $-35°$ C $a_w = 7{,}17$ Å ist. Weißer Phosphor ist sehr giftig, er schmilzt bei 44,1° C und verdampft bei gewöhnlicher Temperatur. Beim Erhitzen auf etwa 260° C wandelt er sich in roten Phosphor um; langsam erfolgt diese Umwandlung schon bei Zimmertemperatur unter Einfluß des Lichtes.

b) Roter, glasiger, häufig „amorph" genannter Phosphor ist kein einheitlicher Stoff; er ist vielleicht ein Gemisch von zwei Phosphorarten (Dichte 2,15–2,34). Roter Phosphor ist nicht giftig, er verdampft nicht bei gewöhnlicher Temperatur und schmilzt erst unter erhöhtem Druck bei hohen Temperaturen. Bei Röntgenaufnahmen von rotem Phosphor nach dem Debye-Verfahren fand v. Olshausen (42) nur wenige scharfe Ringe, die er als Interferenzen eines kubischen Gitters mit $a_w = 7{,}33$ Å deutete. Eine Fourier-Analyse der Atomanordnung [Hultgren, Gingrich und Warren (43) und Thomas und Gingrich (44)] auf Grund monochromatischer Röntgenaufnahmen von rotem Phosphor ergibt die Koordinationszahl 3. Es wird vermutet, daß hier ebenso wie im Phosphordampf [Maxwell, Mosley und Hendricks (45)] Moleküle aus vier tetraedrisch angeordneten *P*-Atomen auftreten. Röntgenographisch werden vier stark verbreiterte Ringe beobachtet mit den Perioden:

$$d_1 = 6{,}03 \text{ Å} \qquad d_2 = 2{,}78 \text{ Å} \qquad d_3 = 1{,}66 \text{ Å}$$
$$d_4 = 1{,}07 \text{ Å}.$$

Zur Herstellung der Proben wurde gelber Phosphor 7 Stunden auf 350° C erhitzt und anschließend auf 50° C abgekühlt. Ähnliche Ringe finden sich auch beim flüssigen gelben Phosphor bei 48° C; es ist:

$$d_1 = 4{,}51 \text{ Å} \qquad d_2 = 2{,}53 \text{ Å} \qquad d_3 = 1{,}79 \text{ Å}.$$

Trotz der großen Verschiedenheit der d-Werte ist hier die aus der Fourier-Analyse erschlossene Atomanordnung die gleiche wie beim roten (amorphen) Phosphor.

c) Violetter Phosphor, auch Hittorfscher Phosphor genannt (Dichte 2,35), wird aus geschmolzenem Phosphor durch Kristallisation gewonnen. Das Raumgitter der dabei entstehenden monoklinen Kristalle ist noch unbekannt.

d) Schwarzer Phosphor (Dichte 2,70) entsteht aus weißem Phosphor unter sehr hohem Druck bei 200° C; bei 550° C geht er in den roten Phosphor über. Sein Raumgitter ist nach Untersuchungen von Hultgren, Gingrich und Warren (43) rhombisch mit:

$$a = 3{,}31 \text{ Å} \qquad b = 4{,}38 \text{ Å} \qquad c = 10{,}50 \text{ Å}.$$

Es handelt sich hier um ein Schichtengitter mit P_4-Molekülen. Eine amorphe Modifikation des schwarzen Phosphors liefert nach Thomas und Gingrich (44) ein Röntgenbild

16) Ein mehrstündiges Glühen der auf *Cu* aufgedampften amorphen *Si*-Schichten im Hochvakuum ergab bei 500° C die Struktur des kristallinen *Si* und bei 700° C einen Mischkristall mit $a_w = 3{,}96$ Å neben ungelöstem kristallinem *Si*.

17) In solchem Falle können die verwaschenen Interferenzen durch eine zunehmende Verbreiterung der kristallinen *Si*-Ringe (Fig. 12) erklärt werden.

ähnlich dem des roten (amorphen) Phosphors. Die entsprechenden Perioden sind:

$$d_1 = 5{,}56\ \text{Å} \quad d_2 = 2{,}71\ \text{Å} \quad d_3 = 1{,}59\ \text{Å} \quad d_4 = 1{,}02\ \text{Å}.$$

Die Fourier-Analyse von schwarzem Phosphor führt auf die gleiche Atomanordnung wie beim roten (amorphen) bzw. flüssigen gelben Phosphor.

Dieser Überblick zeigt, in welchen mannigfachen Formen elementarer Phosphor auftreten kann. Gerade die Wandlungsfähigkeit des Phosphors erschwert die Deutung der Aufnahmen sehr. Bei den eigenen Untersuchungen mit Elektronenstrahlen wurden drei verschiedene Strukturen beobachtet, die im folgenden mit A, B und C bezeichnet werden.

Struktur A. Die Struktur A wurde erstmals erhalten, als ein Stückchen weißen Phosphors im Elektronenrohr in die Nähe des Kollodiumhäutchens gebracht wurde (Fig. 14). Weißer Phosphor, im Elektronenrohr auf Kupfer langsam aufgedampft, ergab mitunter in Reflexion das gleiche Streubild. Die Struktur A ist gekennzeichnet durch eine große Anzahl scharfer Ringe, die sich bei Annahme einer kubischen Gitterzelle mit $a_w = 10{,}36$ Å indizieren lassen. Im Laufe der Untersuchungen wurden 24 diesem Gitter angehörende Linien festgestellt.

Die von v. Olshausen (42) an rotem Phosphor mit Röntgenstrahlen beobachteten kubischen Linien[18]) ($a_w = 7{,}33$ Å) lassen sich ohne weiteres mit der neuen Gitterzelle[19]) indizieren; denn es ist: $7{,}33 \cdot \sqrt{2} = 10{,}36$ Å. An einer bei $-35°$ C aus verdampftem weißem Phosphor niedergeschlagenen Schicht wurde von Natta und Passerini (41) röntgenographisch ein kubisches Gitter mit $a_w = 7{,}17$ Å ermittelt. Hieraus würde sich bei Vergrößerung der Zelle $7{,}17 \cdot \sqrt{2} = 10{,}14$ Å ergeben; offenbar handelt es sich in allen drei Fällen um dasselbe Gitter. Bei den Reflexionsversuchen mit Elektronenstrahlen zeigte der Niederschlag, der sich beim Aufdampfen von weißem Phosphor auf einem Kupferblock bildete, eine rötliche Farbe; das Streubild enthielt dabei nur Linien der Struktur A. Die hier beobachtete Struktur ist somit dem roten Phosphor zuzuordnen. Durch die Einwirkung der Röntgenstrahlen[20]) während der mehrstündigen Aufnahmen von Natta und Passerini (41) ist sehr wahrscheinlich eine Umwandlung des niedergeschlagenen weißen Phosphors in roten Phosphor erfolgt.

Die Zahl der Atome in der Gitterzelle mit $a_w = 10{,}36$ Å beträgt 48 bei einer Dichte von 2,20; sie entspricht 12 P_4-Molekülen. Bei allen bisher näher untersuchten Atomanordnungen des festen, flüssigen und dampfförmigen Phosphors lassen sich je vier tetraedrisch angeordnete P-Atome zu einem Molekül zusammenfassen.

Auf eine weitere Entstehungsweise der Struktur A wird bei der Besprechung der Umwandlung der Struktur C näher eingegangen. Hier ist bemerkenswert, daß bei den einzelnen Elektronenaufnahmen der Struktur A bisweilen sehr viele Linien fehlen. Die Ursache hierfür ist in einem Orientierungseffekt der Kristallite zu suchen; von ihnen wird die Würfellage parallel zum Schichtträger bevorzugt eingenommen.

Struktur B. Die Struktur B beobachtete man mitunter in Durchstrahlung, wenn weißer Phosphor auf Kollodium im Elektronenrohr aufgedampft wurde; in Reflexion trat sie beim Aufstäuben von käuflichem roten Phosphor (Fig. 13) oder beim Aufdampfen von weißem oder rotem Phosphor auf Messing, Kupfer, Platin oder Graphit auf. Das Streubild zeigt drei nahezu gleich breite und gleich intensive Ringe[21]) und außerdem noch einen weiteren schwachen Ring. Im Falle der Reflexion schwankten die Werte der Perioden etwas; dies galt besonders für den innersten Ring. Ob hier ein Brechungseffekt vorlag oder ob das Schwanken der Perioden durch die Herstellungsart bedingt war, wurde nicht genauer untersucht. Das Ausgangsmaterial lieferte die Werte:

$$d_1 = 5{,}72\ \text{Å} \quad d_2 = 2{,}80\ \text{Å} \quad d_3 = 1{,}66\ \text{Å} \quad d_4 = 1{,}11\ \text{Å}.$$

Offenbar handelt es sich hier um die von Hultgren, Gingrich und Warren (43) und von Thomas und Gingrich (44) an rotem Phosphor röntgenographisch festgestellte Struktur mit den oben angegebenen Perioden. Mit Ausnahme von d_1 besteht Übereinstimmung zwischen den Elektronen- und Röntgenwerten.

Gegen die Auffassung, daß die Struktur B die amorphe Phase des Phosphors darstellt, sprechen zwei Gründe: erstens entsteht die Struktur B auch durch Glühen aus der noch näher zu beschreibenden amorphen Struktur C, und zweitens weicht der d_1-Wert der Struktur B von der Kurve, die d_1 in Abhängigkeit vom Atomvolumen (Fig. 48) für die verschiedenen amor-

18) Eine sicher festgestellte Linie ist unvereinbar mit der Zelle $a_w = 7{,}33$ Å, da sie als Indexquadratsumme die Zahl 28 ergeben würde.

19) Die Kanten der neuen Gitterzelle sind also mit den Flächendiagonalen der alten Zelle identisch.

20) Vgl. die Angaben über die Farbänderung von P bei den Röntgenuntersuchungen von Thomas und Gingrich (44).

21) Bei Durchstrahlungsaufnahmen überwiegt der innerste Ring an Schärfe und Intensität; im Falle der Reflexion liegt eine Abschattung dieses Ringes vor.

phen Strukturen darstellt, sehr stark nach oben ab. Es dürfte sich demnach bei der Struktur B entweder um eine äußerst feinkristalline Form des roten Phosphors handeln oder um einen ähnlichen Fall wie bei Kohlenstoff, bei dem die einzelnen Partikelchen aus flachen Paketen von Netzebenen bestehen und wie ein zweidimensionales Gitter [Hofmann und Wilm (46), Trendelenburg (47) und Warren (48)] wirken.

Struktur C. Die Struktur C entstand stets beim Aufdampfen von rotem Phosphor auf Kollodium im Elektronenrohr (Fig. 15); beim Aufdampfen von weißem Phosphor trat sie nicht immer auf. Bei dieser Struktur handelt es sich wahrscheinlich um die amorphe Form von Phosphor. Kennzeichnend ist für sie das Auftreten eines einzigen[22]), sehr intensiven und nur mäßig verbreiterten Ringes, für den die Periode $d_1 = 4{,}05$ Å ist. In Reflexion konnte die Struktur C beobachtet werden, wenn der Metallblock[23]) vor dem Aufdampfen mit einem Kollodiumhäutchen versehen wurde; hierbei ergab sich[24]): $d_1 = 4{,}26$ Å. Die Werte für Durchstrahlung und Reflexion weichen etwas voneinander ab, und zwar im gleichen Sinne wie bei Silizium. Bei Arsen, Antimon u. a. sind solche Unterschiede ebenfalls vorhanden. Eine mögliche Erklärung hierfür wird in Abschnitt V, 2, gegeben.

Die Umwandlungsvorgänge der amorphen Struktur C beim Lagern und Glühen im Vakuum wurden in mehreren Versuchsreihen an dünnen Phosphorschichten auf Kollodium als Träger untersucht. Die Ergebnisse lassen sich am besten schematisch wiedergeben.

$$\mathrm{C} \xrightarrow{\text{Lagern}} \mathrm{A\ (orientiert)}$$

$$\mathrm{C} \xrightarrow[3\text{ Stunden bei }200^\circ\mathrm{C}]{\text{Glühen}} \mathrm{B} \underset{\text{Glühen}}{\overset{\text{Lagern}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{A\ (orientiert)}$$

Beim Lagern im Vakuum oder Erwärmen bei niedrigen Temperaturen (50° C) entstand aus der amorphen Phase C die kubische Struktur A mit ausgeprägter Orientierung der Kristallite gegenüber der Unterlage; hierbei beobachtete man oft wenige stark verbreiterte Interferenzringe. Ihre Lagen deckten sich vollkommen mit den scharfen kristallinen Ringen der Struktur A. Es lag somit die Struktur A in feinkristalliner Form vor. Bei höherer Temperatur (200° C) bildete sich aus der Phase C die Struktur B und daraus durch Lagern die Struktur A. Die Umwandlung von C → A bzw. von C → B ist ein irreversibler Vorgang. Es liegen auch Versuche vor, wo die Struktur A durch dreistündiges Glühen bei 200° C wenigstens zum großen Teil in die Struktur B übergeführt werden konnte; vielleicht bilden die kristallinen Strukturen A und B die Hauptbestandteile des sogenannten „amorphen" roten Phosphors.

Zusammenfassend sei gesagt, daß beim Aufdampfen von weißem Phosphor auf Kollodium alle drei Strukturen beobachtet werden. Unter welchen besonderen Bedingungen man die einzelnen Strukturen erhält, konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Roter Phosphor liefert beim Aufdampfen auf Kollodium zunächst stets die Phase C. Diese Struktur ist sicherlich als die amorphe Phase des Phosphors anzusprechen, da aus ihr durch einen Lagerungs- bzw. Glühprozeß die kristallinen Strukturen A bzw. B erhalten werden

4. Schwefel

Schwefel tritt in mehreren Modifikationen auf. Die bei gewöhnlicher Temperatur allein beständige Form ist der rhombische Schwefel (Dichte 2,06) [Warren und Burwell (49)]; er besteht wie Schwefeldampf [Howe und Lark-Horowitz (50)] aus S_8-Molekülen. Beim langsamen Abkühlen aus der Schmelze bildet sich die bei gewöhnlicher Temperatur instabile Form des monoklinen Schwefels (Dichte 1,96). Von besonderem Interesse ist hier der plastische Schwefel (Dichte 1,92 bis 1,93). Er wird erhalten, wenn man fast bis zum Sieden erhitzten Schwefel in kaltes Wasser gießt. Beim Erstarren liefert er durchscheinende, sehr elastische, braune Fäden. Diese Form des Schwefels läßt keine Kristallstruktur erkennen und wird deshalb mitunter auch als amorpher Schwefel bezeichnet. Nach einiger Zeit werden die Fäden hellgelb und spröde; sie sind langsam in die beständige Form des rhombischen Schwefels übergegangen.

Der zähe plastische Schwefel ist wiederholt röntgenographisch [Das (51) und Gingrich (52)] untersucht worden. Sein Streubild und die durch Fourier-Analyse hieraus erschlossene Atomverteilung hat so große Ähnlichkeit mit der des geschmolzenen Schwefels, daß die amorphe Struktur des plastischen Schwefels als hinreichend gesichert gelten kann. Beim Aufdampfen von plastischem oder rhombischem Schwefel auf Kollodium im Elektronenrohr ergab die Untersuchung die Fig. 16. Es sind zwei amorphe Ringe zu beobachten. Der innere Ring

22) Ein eventuell vorhandener zweiter Flüssigkeitsring wird durch den sehr steilen Abfall des Atomformfaktors leichter Elemente (*B*, *Si*, *P* u. a.) sehr stark geschwächt.

23) Die Beobachtung, daß metallische Unterlagen, besonders Kupfer und Messing, weniger Nickel, die Bildung kristalliner Phasen begünstigen, hat sich auch bei anderen Elementen wie *Si*, *J*, *As*, *Sb*, *Se* u. a., bestätigt.

24) Die Streubilder der Reflexion zeigten des öfteren das Aussehen der Fig. 11.

ist trotz der zusätzlichen Streuung am Kollodium recht scharf, der äußere dagegen viel breiter und schwächer. Für die Perioden ergab sich:

$$d_1 = 3{,}61\ \text{Å} \qquad d_2/d_1 = 0{,}53.$$

Der d_1-Wert stimmt mit den Röntgenbeobachtungen von Das (51) ($d_1 = 3{,}61$ Å) bzw. von Gingrich (52) ($d_1 = 3{,}57$ Å) recht gut überein. Bei kurzzeitigem Lagern der aufgedampften Schichten an Luft[25]) oder bei stärkerem Aufdampfen entstand die Struktur des rhombischen Schwefels.

5. Jod

Jod (Dichte 4,94) bildet graphitähnliche, grauschwarze Kristalle, die sich schon bei Zimmertemperatur stark verflüchtigen. Joddämpfe sind violett gefärbt. Irgendwelche Modifikationen von Jod sind nicht bekannt.

Ein Aufdampfen von kristallinem Jod lieferte stets die bekannte rhombische Struktur des Raumgitters [Harris, Mack und Blake (54)]. Es wurde nun versucht, durch Aufbringen von etwas alkoholischer Jodlösung auf ein Kollodiumhäutchen die nichtkristalline Form von Jod zu erhalten. Eine Durchstrahlung so hergestellter, dünner Schichten lieferte die kristallinen Interferenzen von Jod und bisweilen auch das amorphe Streubild der Fig. 17 mit den Werten:

$$d_1 = 3{,}72\ \text{Å} \qquad d_2/d_1 = 0{,}54 \qquad d_3/d_2 = 0{,}66.$$

Das gleiche Beugungsbild wurde mitunter durch thermisches Zersetzen von Ammoniumjodid (NH_4J) oder Kadmiumjodid (CdJ_2) erhalten[26]). Hierzu wurde NH_4J oder CdJ_2 im Reagensglas durch vorsichtiges Erhitzen langsam zersetzt, was deutlich an den aufsteigenden, violetten Joddämpfen zu erkennen war. Am oberen Teil des Reagensglases bzw. auf einem dort befindlichen Kollodiumhäutchen schlugen sich diese Dämpfe als dünner, bräunlicher Belag nieder. Reflexionsversuche an Jodschichten auf metallischer Unterlage wie Platin, Kupfer oder Messing ergaben stets die kristalline Struktur von Jod. Die an Jod beobachteten d-Werte sind in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I

3,72							2,02								1,33				
	3,61					2,12				1,83				1,38					1,19
3,70	3,61	3,08	2,54	2,46		2,13	2,01		—	1,82	—		—	1,38	—	—		—	—
3,70	3,62	3,10	2,53	2,45	→	2,10	2,03	→	1,88	1,81	1,76	→	1,40	1,38	1,34	1,32	→	1,21	1,20

In der ersten Zeile sind die d-Werte der verbreiterten Jodinterferenzen wiedergegeben, wie sie bisweilen die Versuche mit alkoholischer Jodlösung bzw. die Zersetzungsversuche mit NH_4J oder CdJ_2 lieferten und in der zweiten Zeile die der Aufdampfversuche mit CdJ_2 im Hochvakuum (Fig. 18); in der dritten Zeile sind die kristallinen Interferenzen von Jod aufgeführt, wie sie mitunter nach stärkerem Niederschlagen oder nach mehrstündigem Lagern der Jodschichten erhalten wurden, und in der vierten Zeile handelt es sich um die hier in Betracht kommenden und von Harris, Mack und Blake (54) röntgenographisch beobachteten d-Werte von kristallinem Jod. Die Übereinstimmung der verbreiterten (Zeile 1 und 2) und der kristallinen Jodinterferenzen (Zeile 3 und 4) ist recht gut. In Fig. 18 (Zeile 2) liegt sicher die feinkristalline Form von Jod vor, da die Aufnahme selbst noch weitere verbreiterte Interferenzen von Jod schwach erkennen läßt und da hier $d_2/d_1 = 0{,}59$ ist. Beim langsamen Aufdampfen von CdJ_2 erhält man somit die feinkristalline Form von Jod[27]) (Fig. 18). Im Gegensatz hierzu zeigt die Aufnahme der Fig. 17 (Zeile 1) nur drei verbreiterte Ringe, und zwar mit den gleichen Intensitätsverhältnissen (überragende Intensität der ersten Interferenz) und denselben Verhältniszahlen, wie sie für amorphe Stoffe charakteristisch sind; offenbar liegt hier die amorphe Form von Jod vor. Die Identität der Lage der amorphen Interferenzen mit der der kristallinen Ringe des zugehörigen Raumgitters spricht durchaus nicht gegen das Vorliegen der amorphen Struktur. Bei Arsen und Tellur liegen beispielsweise die Verhältnisse ganz ähnlich, und hier schließt besonders das Vorhandensein einer charakteristischen Umwandlungstemperatur jeden Zweifel an der Existenz der amorphen Phase aus.

25) Aufgedampfte S-Schichten verdampfen im Vakuum schnell; vgl. die Elektronenuntersuchungen an S von Trillat und Oketani (53).

26) Beim Erhitzen von NH_4J oder CdJ_2 an Luft wurde manchmal dasselbe Streubild mit den gleichen d-Werten beobachtet wie beim langsamen Aufdampfen von CdJ_2 im Hochvakuum (Fig. 18).

27) Kirchner (Zeitschr. f. Phys. **76**, 578, 1932, Fig. 1) beobachtet beim Aufdampfen von CdJ_2 das gleiche Streubild; offenbar handelt es sich auch hier um feinkristallines J.

6. Arsen

Arsen liegt in mehreren Modifikationen vor. Die gewöhnliche Form, das metallische oder graue Arsen (Dichte 5,72), kristallisiert rhomboedrisch [Bradley (55)]. Das gelbe Arsen mit der Dichte 1,97 entsteht beim plötzlichen Abkühlen von Arsendampf und bildet kubische Kriställchen; es ist sehr instabil gegenüber Belichtung und Erwärmung und geht leicht in das graue Arsen über. Das schwarze und das braune Arsen, die früher als besondere Modifikationen galten, sind nach neueren Untersuchungen nur sehr fein verteilte Formen des metallischen Arsens. Die Existenz der amorphen Phase von Arsen [Finch, Quarrell und Wilmann (55*), Cormick und Davey (56), Stöhr (56*) und Suhrmann und Berndt (57)] ist bisher noch nicht mit Sicherheit festgestellt. Bei Arsenik (As_2O_3) wird außer von zwei kristallinen Modifikationen noch von einem amorphen bzw. glasigen Arsentrioxyd gesprochen, das aber, wie Elektronen- und Röntgenuntersuchungen zeigen, kristallin ist.

Beim Aufdampfen von Arsen auf Kollodium wurden meistens Aufnahmen nach Art der Fig. 19 erhalten[28]), die der amorphen Phase des Arsens zuzuordnen sind. Hier zeigte sich, daß sogar in Durchstrahlung die d-Werte und deren Verhältniszahlen bis zu 5 Proz. voneinander abwichen. Bei Aufnahmen mit den gleichen Verhältniswerten $d_2/d_1 = 0{,}62$ wurde im Mittel für d_1 erhalten:

$$d_1 = 2{,}76\ \text{Å} \qquad d_2/d_1 = 0{,}63 \qquad d_3/d_2 = 0{,}78.$$

Dieses Streubild gleicht hinsichtlich der Lage und Intensitätsverhältnisse der Beugungsringe sehr dem von explosiblem Antimon (Fig. 24); allerdings ist bei Antimon der dritte Flüssigkeitsring stärker als der vierte. Im Gegensatz zu Antimon [Hendus (58)] und anderen amorphen Elementen liegt bei Arsen der erste amorphe Ring ganz in der Nähe des schwächsten kristallinen Arsenringes; auch die weiteren amorphen Ringe fallen mit kristallinen Arseninterferenzen zusammen.

Der Absolutwert von d_1 ist in erster Linie vom Raumbedarf[29]) der Atome abhängig. Der genaue Zusammenhang zwischen d_1 und dem Atomabstand ist nur durch eine Fourier-Analyse zu erfassen. Rein qualitativ kann man aus einer Zunahme von d_1 auf einen größer gewordenen Atomabstand schließen. Wir müssen deshalb annehmen, daß in den aufgedampften Arsenschichten mit verschiedenen d-Werten Fremdatome eingelagert sind.

Zur Prüfung dieser Frage wurde als Aufdampfmaterial nicht mehr wie bisher metallisches Arsen, sondern eine Mischung von Magnesiumammoniumarsenat ($MgNH_4AsO_4$) mit Zuckerkohle[30]) verwandt. Diese Verbindung zerfällt beim Erwärmen und wird unter Entwicklung von NH_3 und CO_2 durch die Kohle zu elementarem Arsen reduziert, so daß die Gegenwart von Oxyden sicher ausgeschlossen ist. Bei den Aufdampfversuchen mit $MgNH_4AsO_4$ entstand ebenfalls die amorphe Phase von Arsen. Die d-Werte waren jetzt durchweg größer als beim Aufdampfen von metallischem Arsen, und die Verhältniswerte zeigten schwache Schwankungen, ohne dabei den charakteristischen Wert 0,63 zu erreichen. Es ergab sich:

$$d_1 = 2{,}85\ \text{Å} \rightarrow 2{,}97\ \text{Å} \qquad d_2/d_1 = 0{,}61 \rightarrow 0{,}59.$$

Die Ursache für diese Schwankungen ist sicherlich in einer Einlagerung von Fremdatomen zu suchen. Wurde nämlich ein Überschuß von Kohle zugegeben oder an Stelle des $MgNH_4AsO_4$ das hieraus durch Glühen unter Stickstoffaustreibung gewonnene Magnesiumpyroarsenat ($Mg_2As_2O_7$) verwandt, so waren die d-Werte kleiner und näherten sich den beim Verdampfen von metallischem Arsen erhaltenen Zahlen. Beim Aufbau der amorphen Arsenphase sind demnach Fremdatome unter Umständen weitgehend beteiligt.

Bei großem Überschuß an Kohle wurden sehr oft Streubilder mit nur einem bzw. sehr wenigen zum Teil stark verbreiterten kristallinen Interferenzringen erhalten, die eindeutig dem Raumgitter von Arsen zugeordnet werden konnten. Ähnliche Streubilder wurden bisweilen auch beim Aufdampfen von grauem Arsen auf Kollodium beobachtet. Hierbei handelte es sich meistens um eine starke Verbreiterung der ersten, zweiten und dritten Ordnung der (111)-Interferenz des rhomboedrischen Raumgitters von Arsen. In solchen Fällen stimmen die Schwerpunkte der verbreiterten Interferenzen genau mit den Ringlagen des Arsengitters überein. Diesen Streubildern lag somit ein orientierter, äußerst feinkristalliner Niederschlag von Arsen zugrunde. Bei Aufnahmen mit streifendem Eintritt der Strahlung traten z. B. nur die Interferenzen von (200) und (400) stark verbreitert auf; die aufgedampfte Schicht war hier ebenfalls feinkristallin und so orientiert, daß nur Rhomboederebenen parallel zum Schichtträger lagen. Eine einzige verbreiterte Interferenz, allerdings

28) Der scharfe innere Ring von etwa 7 mm Durchmesser ($d = 5{,}13$ Å bis 6,15 Å) gehört, wie eine Prüfung ergab, der Flüssigkeitsstruktur von *As* nicht direkt an; bei erfolgter Kristallisation der *As*-Schichten (Fig. 21 und 22) ist er nicht mehr zu beobachten. Siehe die Arbeit über *As* und *Te* von Geiling und Richter, Phys. Zeitschr. 1944.

29) Vgl. Abschnitt V, 1.

30) Herrn Professor Dr. Fricke (Stuttgart) sei für die mehrfache Herstellung von *As*-Präparaten herzlichst gedankt.

in verschiedenen Ordnungen auftretend, kann also unter Umständen ein Streubild liefern, das dem eines amorphen Stoffes sehr ähnlich ist. Aufdampfschichten von Arsen mit feinkristalliner Struktur lieferten mitunter je nach der Orientierung der Kriställchen auch Streubilder von stark wechselndem Aussehen; oft traten hierbei Überlagerungen der einzelnen Interferenzen auf.

Wie die Fourier-Analyse der Röntgenaufnahmen von explosiblem Antimon nach Hendus (58) ergibt, liegt bei Antimon eine Viererkoordination vor, d. h. jedes Atom ist in erster Sphäre im Mittel von vier Nachbaratomen umgeben. Diese Packungsart wird, wie die Untersuchungen zeigen, charakterisiert durch die Verhältniszahlen:

$$d_2/d_1 = 0{,}64 \quad \text{und} \quad d_3/d_2 = 0{,}75.$$

Etwa die gleichen Werte beobachten wir bei amorphem Arsen. Wir können auf Grund dieser Übereinstimmung und der etwa gleichen Intensitätsverhältnisse des Streubildes (vgl. Fig. 19 mit Fig. 24) annehmen, daß wahrscheinlich auch bei Arsen eine Viererkoordination vorliegt. Chemisch wie kristallographisch sind Arsen und Antimon einander sehr verwandt, so daß auch in dieser Hinsicht die Übertragung der bei amorphem Antimon gefundenen Verhältnisse auf Arsen nahegelegt wird. Vergleicht man die Atomanordnung des amorphen Zustandes von Antimon und Selen [Hendus (58)] mit der des zugehörigen kristallinen, so findet man die Gesetzmäßigkeiten im Aufbau des Metallgitters in kleinsten Bereichen der amorphen Phase[31]) weitgehend wieder.

Uns sind bisher bei den Flüssigkeitsstrukturen fester Elemente zwei verschiedene Packungsarten der Atome begegnet: Die eine Gruppe von Atomanordnungen (*S* und *J*) besitzt angenähert die idealen Verhältniszahlen: $d_2/d_1 = 0{,}55$ und $d_3/d_2 = 0{,}69$ [Prins und Petersen (59) und Boersch (60)] und die andere Gruppe (*As* und *Sb*) die beobachteten Röntgenwerte: $d_2/d_1 = 0{,}64$ und $d_3/d_2 = 0{,}75$ [Hendus (58)]. Wenn nun beim aufgedampften Arsen die Verhältniswerte von d_2/d_1 mitunter stark vom charakteristischen Wert 0,64 abweichen, müssen wir annehmen, daß wir es dann nicht mehr mit einer Anordnung der Atome zu tun haben, wie sie für amorphes Arsen bzw. Antimon charakteristisch ist, sondern daß hier durch Einbau fremder Atome vielmehr eine veränderte Atomanordnung vorliegt. Es wird aber der Wert der Periode d_1 nicht allein durch den Raumbedarf der Atome bedingt sein, sondern vielleicht auch durch die Packungsart[32]).

Beim Verdampfen von metallischem Arsen ergab sich bei Kollodium als Schichtträger meistens die amorphe und bei Kupfer als Unterlage die feinkristalline wie auch die amorphe Struktur, ging man aber beim Aufdampfen von $MgNH_4AsO_4$ und wenig Kohle aus, so wurde fast immer die amorphe Arsenphase erhalten. Die Gegenwart von Fremdatomen begünstigt offenbar die Ausbildung der amorphen Struktur. Schon bei Silizium und Phosphor haben wir in Reflexion größere Absolutwerte von d_1 beobachtet als in Durchstrahlung. Das gleiche gilt zum Teil auch für die Reflexionsaufnahmen von dick auf Kupfer oder Kollodium niedergeschlagenen Arsenschichten (Fig. 20). Hier wurde bei den Aufnahmen mit $d_2/d_1 = 0{,}63$ für d_1 im Mittel gemessen:

Reflexion:

$d_1 = 2{,}82$ Å $\quad d_2/d_1 = 0{,}63 \quad d_3/d_2 = 0{,}77$;

Durchstrahlung:

$d_1 = 2{,}76$ Å $\quad d_2/d_1 = 0{,}63 \quad d_3/d_2 = 0{,}78$.

Es läßt sich nahezu volle Übereinstimmung mit den beobachteten Werten der Durchstrahlung erreichen. Arsenschichten, die in Reflexion die obigen Werte lieferten, ergaben mitunter nach erneutem Aufdampfen die wesentlich abweichenden Werte: $d_1 = 3{,}00$ Å und $d_2/d_1 = 0{,}60$; mit d_1 hat sich zugleich der Wert des Verhältnisses d_2/d_1 geändert. Beim weiteren Aufdampfen wurden wieder die obigen Werte erhalten. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Reflexion an sehr dünn niedergeschlagenen Arsenschichten. Hier ergaben sich, wenn von dicken zu dünnen Schichten übergegangen wurde, die Extremwerte:

$$d_1 = 2{,}80\ \text{Å} \to 3{,}96\ \text{Å} \qquad d_2/d_1 = 0{,}63 \to 0{,}52.$$

Wie wir sehen, schwanken die Werte von d_1 bzw. d_2/d_1 recht stark; besonders bei dünnen Schichten[33]) treten sehr starke Abweichungen von den normalen Durchstrahlungswerten des amorphen Arsens auf. Wahrscheinlich sind hier adsorbierte Fremdatome des Schichtträgers am Aufbau der amorphen Phase weitgehend beteiligt, da speziell sehr dünne Schichten auch in Durchstrahlung geringe Abweichungen[34]) von den

31) Dieser experimentelle Befund gilt keineswegs ganz allgemein für die feste amorphe oder flüssige Metallphase, wie die Untersuchungen an *Te* und *Bi* und die bisher noch unveröffentlichten Versuche an geschmolzenen Metallen von Hendus zeigen.

32) Bei Atomanordnungen mit gleicher Packungsart (Koordinationszahl) ändern sich die Atomabstände im gleichen Sinne wie die Perioden.

33) Elektrische Aufladungen der Folien konnten nicht beobachtet werden; offenbar würden sie im Falle der Reflexion größere Ringradien und damit kleinere Werte von d zur Folge haben.

34) Hervorgehoben sei, daß sich bei sehr dünnen Schichten in Durchstrahlung und Reflexion mit d_1 stets auch der Verhältniswert d_2/d_1 änderte.

normalen Durchstrahlungswerten aufweisen (vgl. Abschn. V, 2).

Es bleibt nun noch zu zeigen, daß es sich in den Fig. 19 und 20 tatsächlich um elementares, amorphes Arsen handelt und nicht um eine Arsenverbindung. Hierzu ist die amorphe Phase in den kristallinen Zustand des metallischen Arsens umzuwandeln. Mehrstündiges Erhitzen von amorphem Arsen auf Kollodium bei 200° C im Hochvakuum führte nicht zum Ziel, wohl aber gelang es, die aufgedampften amorphen Schichten nach kurzzeitigem Glühen (10 Minuten) bei etwa 290° C in die hexagonal-rhomboedrische Struktur des grauen Arsens (Fig. 21) überzuführen[35]). Einfacher gestaltet sich die Umwandlung der amorphen Phase in die kristalline bei nicht zu dicken Arsenschichten auf Kupfer als Träger. Hier konnte man die langsame Überführung der amorphen (Fig. 20) Schicht in die kristalline (Fig. 22) beim Lagern im Vakuum[36]) des Beugungsrohres laufend verfolgen. Nach zwei Tagen waren nur mehr scharfe kristalline Interferenzen zu beobachten. Sämtliche Ringe[35]) der Fig. 22 lassen sich in das hexagonal-rhomboedrische Raumgitter von metallischem Arsen einordnen. Damit ist der amorphe Charakter der Aufdampfschichten von Arsen sichergestellt.

Abschließend sei nochmals festgestellt, daß für dünne wie auch dicke Arsenschichten die amorphe Modifikation existiert; sie besitzt wahrscheinlich die gleiche Packungsart, wie sie bei Antimon erstmalig beobachtet wurde. Beim kurzzeitigen Glühen im Hochvakuum (285° C) gehen diese Aufdampfschichten in die kristalline Struktur des metallischen Arsens über. Bei Durchstrahlungsaufnahmen von sehr dünnen Schichten treten geringe Schwankungen der d-Werte und ihrer Verhältniszahlen auf, sehr stark sind diese Schwankungen im Falle der Reflexion.

Antimon

Von Antimon sind mehrere Modifikationen bekannt. Das gewöhnliche oder metallische Antimon (Dichte 6,69) ist ein stark glänzendes Metall von silberweißer Farbe. Es kristallisiert im hexagonal-rhomboedrischen System, ist sehr spröde und leitet den elektrischen Strom. In einer gelben nichtmetallischen Form erhält man das Antimon aus flüssigem Antimonwasserstoff und ozonhaltigem Sauerstoff bei — 90° C. Das gelbe Antimon ist weit unbeständiger als das gelbe Arsen. Bei Temperaturen oberhalb —80° C färbt es sich schwarz, besonders im Sonnenlicht. Das hierbei entstehende schwarze Antimon ist eine dritte Modifikation. In reinem Zustande ist das schwarze Antimon (Dichte 5,30) am ehesten durch rasches Abkühlen von Antimondampf zu erhalten; es ist chemisch sehr aktiv und oxydiert bei gewöhnlicher Temperatur sofort an der Luft. Beim Erwärmen im Vakuum wandelt es sich in die metallische Modifikation um. Eine labile und zugleich amorphe Form des Antimons (Dichte: 5,78) entsteht bei der Elektrolyse von Antimonchlorür ($SbCl_3$). Diese Modifikation leitet den elektrischen Strom sehr schlecht [Zahn und Kramer (61), Suhrmann und Berndt (62) und Schulze (63)] und geht bei mechanischer Erschütterung oder Erwärmung explosionsartig[37]) in das gewöhnliche Antimon über; das amorphe Antimon wird deshalb oft auch als explosibles Antimon bezeichnet.

Zur Herstellung dünner Antimonschichten wurde zunächst die elektrolytische Methode gewählt. Als Elektrolyt diente eine Lösung von $SbCl_3$ in H_2O, der ein Überschuß an konzentrierter HCl zur Auflösung des eventuell entstehenden Niederschlages von basischen Antimonchloriden beigefügt war. Als Anode wurde reinstes Antimon und als Kathode eine dünne, einseitig mit Zaponlack bestrichene Kupferfolie verwandt. Nach Niederschlagen einer dünnen Antimonschicht wurde zunächst der Zaponlack weggelöst und darauf die Kupferfolie mittels HNO_3 oder $NH_4OH + H_2O_2$ weggeätzt. So hergestellte dünne Antimonfolien lieferten[38]) in Durchstrahlung Fig. 24. Dieses Streubild ist vollkommen identisch mit dem, welches Kirchner (22), Prins (24) und Haß (64) durch Aufdampfen von Antimon auf Kollodium erhielten. Anschließende Röntgenuntersuchungen[39]) von Hendus (58) an explosiblem Antimon ergaben hinsichtlich der Lage und Intensität der Inter-

35) Infolge der besonderen Orientierung der Kristallite fehlen einige zum Raumgitter des *As* gehörige Ringe. Amorphes *As*, in größerer Menge nach Stöhr (56*) hergestellt, geht bei etwa 285° C explosionsartig wie amorphes *Sb* in die kristalline Struktur von grauem *As* über; diese Umwandlung erfolgt plötzlich und unter schlagartig einsetzender, teilweiser Sublimation von *As*.

36) Bei mehrtägiger Berührung mit Luft behielten die Aufdampfschichten ihren metallischen Glanz; das Elektronenstreubild zeigte aber in Reflexion vorwiegend die kristalline Struktur von As_4O_6; hierbei ergab sich, daß amorphe *As*-Schichten weit weniger rasch oxydieren als kristalline.

37) Die starke Wärmeentwicklung im Augenblick der Kristallisation weist auf den exothermen Charakter der Umwandlung hin.

38) Hier trat bisweilen eine andere amorphe Struktur mit: $d_1 = 3{,}05$ Å, $d_2/d_1 = 0{,}55$ und $d_3/d_2 = 0{,}68$ auf; ihre Herkunft ist noch nicht geklärt.

39) Vgl. auch die röntgenographischen Untersuchungen von Böhm (65) und v. Steinwehr und Schulze (66) an explosiblem *Sb* und von Stillwell und Audrieth (67) an *As*, *Sb* und *Bi*.

ferenzen[40]) das genau gleiche Streubild. Es bestand somit kein Zweifel mehr, daß es sich hier wie bei den Aufdampfversuchen von Antimon tatsächlich um die Struktur des explosiblen Antimons handelt. Als Ergebnis der Elektronen- und Röntgenuntersuchungen am elektrolytisch und durch Aufdampfen niedergeschlagenen Antimon sind in Tabelle II die Perioden d_1 sowie die Verhältniszahlen der Perioden aufgeführt.

Tabelle II

	d_1 in Å	d_2/d_1	d_3/d_2	Verfahren
Richter	3,03	0,63	0,78	Elektrolyse von $SbCl_3$
Hendus	3,01	0,64	0,75	Elektrolyse von $SbCl_3$
Prins...	2,99	0,65	0,76	Aufdampfen von *Sb*
Richter	3,02	0,63	0,78	Aufdampfen von *Sb*

Trotz der großen Verschiedenheit der Herstellung dünner amorpher Antimonschichten zeigen sowohl die d_1-Werte als auch die Verhältniszahlen unter sich eine recht gute Übereinstimmung. Die durch Kondensation aus der Dampfphase hergestellten Antimonschichten wurden bereits beim stärkeren Aufdampfen bzw. beim Erhitzen auf etwa 100° kristallin.

Für die Reflexionsversuche wurde auf einem Kupfer- oder Nickelblock, die bei streifendem Einfall der Strahlung die Debye-Ringe des Metallgitters zeigten, elektrolytisch Antimon niedergeschlagen. Hierbei handelte es sich meistens um dicke Antimonschichten, da sehr dünne Antimonbeläge auf Kupfer als Unterlage nach kurzem Lagern die kristalline Struktur von Cu_2Sb lieferten. Jetzt ließ sich mit den d-Werten der Durchstrahlung keine Übereinstimmung erreichen, wohl aber waren deren Verhältniswerte die gleichen. Es wurde gemessen:

Reflexion: $d_1 = 3{,}18$ Å $\rightarrow 3{,}50$ Å $\quad d_2/d_1 = 0{,}63$,

Durchstrahlung: $d_1 = 3{,}03$ Å $\quad d_2/d_1 = 0{,}63$.

Diese d-Werte sind bedeutend größer als die der Durchstrahlung und beträchtlichen Schwankungen unterworfen. Die genaue Prüfung ergab, daß die hier beobachteten, verbreiterten Interferenzen nicht der feinkristallinen Struktur von *Sb* zugeordnet werden können.

Interessant ist ferner die Beobachtung, daß dicke Elektrolyt-Niederschläge von explosiblem Antimon auf schwach polierten Kupferblöcken, die die kristalline Struktur des Kupfergitters zeigten, mitunter das gleiche Streubild lieferten, wie man es sonst nur an polierten Metalloberflächen (vgl. Fig. 2) erhält. Offenbar ist, wie aus dem erhöhten Reflexionsvermögen geschlossen werden kann, mit der elektrolytischen Abscheidung von Antimon unter gewissen Bedingungen[41]) zugleich ein Einebnen der Metalloberfläche verbunden (vgl. Abschnitt V, 2). Infolge dieser elektrolytischen Einebnung werden im Falle der Reflexion nur noch die an der völlig geebneten Oberfläche adsorbierten Fremdstoffe vom Elektronenstrahl getroffen, so daß der Fall reiner Gasstreuung vorliegt. Dieser experimentelle Befund legt die Vermutung nahe, daß es sich bei den an polierten Metallen so oft beobachteten verwaschenen Ringen mitunter um Interferenzen von adsorbierten Gasen (Kohlenwasserstoffen) auf der Metalloberfläche handelt.

Beim Aufdampfen von Antimon auf metallische Unterlagen ergab sich stets die kristalline Struktur, beim Aufdampfen auf Kollodium jedoch meistens die amorphe Phase. Die untersuchten nichtkristallinen Antimonschichten auf Kollodium als Träger lieferten in Reflexion bei den erreichten Schichtdicken nicht die Durchstrahlungswerte. Hier ergab sich:

Reflexion: $d_1 = 3{,}20 \rightarrow 3{,}36$ Å $\quad d_2/d_1 = 0{,}62$,

Durchstrahlung: $d_1 = 3{,}02$ Å $\quad d_2/d_1 = 0{,}63$.

Die Verhältniszahlen haben sich kaum geändert, dagegen ist die Abweichung des d_1-Wertes vom Durchstrahlungswert recht beträchtlich. Damit liegen hier die Verhältnisse ganz ähnlich wie bei der Reflexion an elektrolytisch abgeschiedenem Antimon. Noch größer werden diese Unterschiede beim Übergang zu dünn aufgedampften Schichten. Hierbei wurde erhalten:

$$d_1 = 3{,}20 \text{ Å} \rightarrow 4{,}72 \text{ Å} \qquad d_2/d_1 = 0{,}62 \rightarrow 0{,}52$$

Neben den starken Schwankungen des Wertes von d_1 ändert sich hier auch das Verhältnis d_2/d_1 sehr stark. Bei extrem dünnen Antimonschichten (Fig. 23) wurde in Durchstrahlung stets der normale, in Reflexion aber ein größerer d_1-Wert erhalten. Bei dickeren Schichten (Fig. 25) ergab sich ein kleinerer Wert, der jedoch von dem Durchstrahlungswert immer noch eine beträchtliche Abweichung zeigte; hinsichtlich der Zuordnung der Werte von d_2/d_1 lagen die Verhältnisse in bezug auf die Schichtdicke gerade umgekehrt.

Abschließend sei das Wesentliche kurz zusammengefaßt. Bei der Elektrolyse von $SbCl_3$ sowie beim vorsichtigen Aufdampfen von metallischem Antimon auf Kollodium entsteht die amorphe Form des explosiblen Antimons. Die Überführung der amorphen Phase in die kristalline kann durch verstärktes Aufdampfen oder durch Erhitzen auf etwa 100° C erfolgen, mitunter genügt bereits eine schwache mechanische

40) Siehe die Zusammenstellung der d-Werte von kristallinem und amorphem *Sb* bei Hendus (58).

41) Hierbei sind wahrscheinlich bestimmte Strom- und Spannungsverhältnisse einzuhalten.

Erschütterung. In Durchstrahlung werden an den nach beiden Methoden hergestellten Schichten nahezu gleiche d-Werte und Verhältniszahlen beobachtet, die mit den Röntgenuntersuchungen am explosiblen (amorphen) Antimon übereinstimmen; in Reflexion sind aber mitunter sehr starke Abweichungen der d-Werte und teilweise auch der Verhältniszahlen von den Durchstrahlungswerten vorhanden.

8. Selen

Selen existiert in mehreren Modifikationen. Das metallische Selen (Dichte 4,80) kristallisiert im hexagonalen System. Es entsteht aus den verschiedenen Modifikationen durch Erwärmen auf etwa 150° C, es besitzt eine grauschwarze Farbe und ist die bei gewöhnlicher Temperatur beständigste Form des Selens. Im Dunklen leitet es den elektrischen Strom schlecht, bei Belichtung wächst die Leitfähigkeit auf etwa das Tausendfache an. Amorphes Selen, auch glasiges Selen genannt, erhält man durch plötzliches Abkühlen von geschmolzenem Selen (Gießen in kaltes Wasser). Das glasige Selen (Dichte 4,28 bis 4,36) bildet eine spröde, bleigraue, glänzende Masse und leitet den elektrischen Strom nicht. Seine amorphe Struktur wurde röntgenographisch mehrfach untersucht [Briegleb (68), Tanaka (69), Lark-Horovitz und Miller (70) und Prins und Dekeyser (71)] und sichergestellt. Beim Zerreiben liefert das amorphe Selen ein rotes Pulver, und beim Erhitzen geht es unter bedeutender Wärmeentwicklung in die graue kristalline Form über. Auf chemischem Wege kann die amorphe Form durch Fällen aus seleniger Säure als roter Niederschlag gewonnen werden. Als dritte Modifikation des Selens sei hier noch das rote monokline Selen (Dichte 4,46) genannt. Es entsteht allmählich aus dem amorphen bei gewöhnlicher Temperatur; bei 105° C wandelt es sich bereits in hexagonales Selen um.

Selen lieferte eher in dünnen als in dicken Aufdampfschichten in Durchstrahlung und Reflexion drei noch recht scharfe amorphe Interferenzringe. Eine Durchstrahlungsaufnahme ist in Fig. 29 wiedergegeben. Leider ist hier der innerste Ring durch die Gegenwart des ersten amorphen Kollodiumringes etwas in seiner Schärfe beeinträchtigt, da eine teilweise Überlagerung beider Interferenzringe vorliegt. Die Struktur des amorphen Selens auf Kollodium als Träger änderte sich beim Lagern an der Luft nicht, noch nach drei Tagen wurde in Durchstrahlung das gleiche Streubild erhalten. Durch Glühen im Vakuum konnte die amorphe Phase nicht in die kristalline übergeführt werden, da Selen schon bei 50° C beginnt, langsam zu sublimieren[42]). Daß es sich bei diesen Aufdampfschichten tatsächlich um amorphes, glasiges Selen handelt, legt ein Vergleich der hier beobachteten Werte mit denen der Röntgenuntersuchungen von Hendus (58) am benutzten Ausgangsmaterial nahe. Die Ergebnisse der Elektronen- und Röntgenuntersuchungen an amorphem Selen sind in Tabelle III zusammengestellt.

Tabelle III

	d_1 in Å	d_2/d_1	d_3/d_2
Richter	3,33	0,54	0,64
Hendus	3,32	0,54	0,63

Die Übereinstimmung der in beiden Fällen erhaltenen Werte ist nahezu vollkommen.

Auf Grund der bei Selen beobachteten Verhältniswerte für d_2/d_1 und d_3/d_2 sollte man in der amorphen Phase eine Atomanordnung nach Art der dichtesten Kugelpackung (Zwölferkoordination) erwarten. Wie aber die Fourier-Analyse von Hendus (58) auf Grund monochromatischer Röntgenaufnahmen zeigt, liegt hier nicht eine Zwölferkoordination vor, sondern jedes Selenatom ist in erster Sphäre im Mittel von nur zwei Atomen genau wie im Kristallgitter umgeben. Die Gesetzmäßigkeiten des kristallinen Aufbaues spiegeln sich also in der amorphen Selenphase, wenn auch nur in kleinsten Bereichen, noch weitgehend wider. Aus dem Vorliegen der Verhältniszahlen wie bei dichtester Kugelpackung darf man daher niemals ohne weiteres, wie geschehen [Raether (3)], auf eine entsprechende Atomanordnung schließen.

Für die Reflexionsversuche wurde Selen auf Blöcke aus Kupfer, Nickel, Messing oder Graphit aufgedampft. Dabei zeigten die benutzten Träger vor dem Aufdampfen stets die kristalline Struktur ihres Metallgitters. Um ein Kristallisieren der aufgedampften Selenschichten zu unterbinden, wurde der Schichtträger meistens mit einem Kollodiumüberzug versehen. In allen Fällen ergab sich unmittelbar nach dem Aufdampfen die amorphe Phase von Selen. Wie bei den Durchstrahlungsaufnahmen wurden auch hier Streubilder mit ausgeprägten Schwärzungsmaxima (Fig. 26) erhalten, wenn die aufgedampfte Schicht dünn war. In solchen Fällen wurden im allgemeinen die Werte der Durchstrahlung nahezu erreicht. Hier war im Mittel für d_1 bei den Aufnahmen mit $d_2/d_1 = 0{,}54$:

Reflexion:

$d_1 = 3{,}40$ Å $\quad d_2/d_1 = 0{,}54 \quad d_3/d_2 = 0{,}64$.

Durchstrahlung:

$d_1 = 3{,}33$ Å $\quad d_2/d_1 = 0{,}54 \quad d_3/d_2 = 0{,}64$.

42) Der Glühprozeß wird am besten in einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt.

Die Durchstrahlungs- und Reflexionswerte stimmen miteinander recht gut überein. Bei der Aufnahme der Fig. 26 wurde eine so dünne Selenschicht auf Nickel (ohne Kollodiumüberzug) niedergeschlagen, daß davon mit bloßem Auge nichts zu erkennen war. Nach Lagern von etwa zehn Stunden wurde die Fig. 27 erhalten, die der Fig. 26 sehr ähnlich ist, die aber kleinere Ringradien als Fig. 26 aufweist. In Fig. 27 handelt es sich bereits um die feinkristalline Struktur von Selen, da die beobachteten, verwaschenen Interferenzen als Verbreiterungen der Debye-Ringe des kristallinen Selens (Fig. 28) erklärt werden können. Wie bei Silizium, Phosphor, Arsen u. a. ist auch hier die Ringlage der feinkristallinen Interferenzen vollkommen identisch mit der Lage der verbreiterten kristallinen Selenringe. Nach weiterem Lagern von etwa zwei Tagen wurde schließlich die Fig. 28 erhalten, die nur mehr die scharfen kristallinen Ringe des hexagonalen Selens zeigt. Es hat sich also bei längerem Lagern aus der amorphen Phase (Fig. 26) über die feinkristalline Struktur (Fig. 27) der normale kristalline Zustand (Fig. 28) herausgebildet. Wie die Überführung in die kristalline Struktur zeigt, handelt es sich bei den durch Aufdampfen von Selen erhaltenen Schichten tatsächlich um die amorphe Phase des Selens. Reflexionsversuche an aufgedampften Selenschichten mit Nickel, Messing oder Graphit als Träger lieferten nach Lagern von ein bis zwei Tagen an Luft oder im Vakuum stets die hexagonale Struktur des metallischen Selens; bei Kupfer als Unterlage wurde meistens die Bildung von Cu_2Se beobachtet.

Komplizierter werden die Verhältnisse beim Aufdampfen von dicken Selenschichten. Hier war die diffuse Untergrundschwärzung oft so stark, daß sich die amorphen Ringe im Streubild nicht mehr deutlich abzeichneten. Die jetzt beobachteten d-Werte waren mitunter recht groß. Beim Übergang von äußerst dünnen zu dicken Selenschichten wurden die Extremwerte beobachtet:

$$d_1 = 3{,}40\ \text{Å} \rightarrow 4{,}80\ \text{Å} \qquad d_2/d_1 = 0{,}54 \rightarrow 0{,}42\,.$$

Zum Unterschied von Arsen und Antimon ergaben besonders dicke Selenschichten in Reflexion beträchtliche Abweichungen von den in Durchstrahlung beobachteten Werten.

Reflexionsversuche an polierten, massiven amorphen Selenblöcken bestätigten die Ergebnisse der Aufdampfversuche mit Selen nicht, sondern lieferten nur eine allgemeine, diffuse Schwärzung oder die bekannten zwei verwaschenen Ringe, die fälschlicherweise oft der Polierstruktur der Metalle zugeordnet werden. Hierbei traten, im Gegensatz zu den Reflexionsversuchen an aufgedampften Selenschichten mit metallischer Unterlage als Träger, starke elektrische Aufladungen auf, die durch Umspülen des Präparates mit Wasserstoff aufgehoben werden konnten.

Zusammenfassend können wir sagen, daß das glasige Selen die amorphe Modifikation von Selen darstellt; sie entsteht beim raschen Abkühlen von geschmolzenem bzw. beim Aufdampfen von metallischem Selen. Ein Lagern der auf Nickel oder Messing aufgedampften Schichten führt zur hexagonalen Struktur von Selen ebenso ein kurzes Erhitzen massiver amorpher Selenblöcke auf etwa 100° C. Die Durchstrahlungswerte von aufgedampften Selenschichten stimmen vollkommen mit den Röntgenergebnissen überein. Bei den Reflexionsversuchen werden mitunter starke Abweichungen von den Werten der Durchstrahlung festgestellt.

9. Tellur

Von Tellur sind zwei Modifikationen bekannt: das hexagonal kristallisierende (Dichte 6,25) und das amorphe Tellur (Dichte 6,00). Man erhält nach Remy (72) die amorphe neben der kristallinen Form beim raschen Abkühlen[43]) von geschmolzenem Tellur. Die amorphe Phase entsteht auch bei der Reduktion telluriger Säure mittels schwefliger Säure als braunes Pulver [Remy (72)]. Ob dieses sogenannte amorphe Tellur wirklich eine besondere Modifikation ist oder nur eine feinere Verteilungsform des kristallinen Tellurs, ist noch nicht geklärt.

Die Elektronenuntersuchung an sehr dünn auf Kollodium aufgedampften Tellurschichten[44]) ergab die Fig. 30, die dem Streubild eines amorphen Stoffes sehr ähnlich ist. Eine genaue Ausmessung lieferte für den Netzebenenabstand d die in Tabelle IV angegebenen Werte:

Tabelle IV

Intensität der Elektronen-interferenzen	hkl	$d_{\text{Elektronen-strahlen}}$	$d_{\text{Röntgen-strahlen}}$	$d_{\text{berechnet}}$
st.	$10\bar{1}1$	3,30	3,22	3,22
s.	$10\bar{1}2$	2,35	2,34	2,34
m. st.	0003	1,95	1,97	1,97
s. s.	$11\bar{2}3$	1,48	1,46	1,47
s. s.	$30\bar{3}1$	1,26	1,26	1,25

43) Röntgenuntersuchungen an aus der Schmelze rasch erstarrtem *Te* lieferten stets die grobkristalline Struktur von *Te*.

44) Die gleiche Struktur war mitunter an den Lochrändern noch recht dicker Aufdampfschichten zu beobachten.

In den letzten beiden Spalten sind die hier in Betracht kommenden d-Werte des hexagonalen Raumgitters [Bradley (73)] von Tellur eingetragen. Mit Ausnahme des ersten Wertes ist eine recht gute Übereinstimmung zwischen Elektronen- und Röntgenbefund vorhanden. Beim Beugungsbild der Fig. 30 handelt es sich offenbar um die feinkristalline Form von Tellur, da die beobachteten Interferenzen durch eine zunehmende Verbreiterung einzelner Beugungsringe von kristallinem Tellur erklärt werden können; ein weiteres Aufdampfen ergab die scharfen Interferenzen von hexagonalem Tellur[45]) (Fig. 31). Bei Tellur ist es offensichtlich nicht möglich, durch Aufdampfen im Hochvakuum die amorphe Phase zu erhalten; ebenso lieferte ein Aufdampfen in einer Stickstoffatmosphäre — zur Verringerung der thermischen Energie der auftreffenden Atome — das Streubild von kristallinem Tellur.

Um zur amorphen Phase von Tellur zu gelangen, wurde schließlich der Weg der chemischen Fällung von telluriger Säure mittels 50%prozentiger Hydrazinhydratlösung gewählt. Hierbei erhält[46]) man genau wie beim Aufdampfen in einer Stickstoffatmosphäre das Tellur in Form eines fein verteilten, grauen Pulvers. Anschließende Elektronen- und Röntgenuntersuchungen lieferten jedoch das amorphe Streubild von Tellur (Fig. 32) mit einem sehr intensiven, scharfen ersten und einem schwachen, stark verbreiterten zweiten Beugungsring. Diese Intensitätsverhältnisse sind stark verschieden vom amorphen Streubild des Selens [Hendus (58)] — trotz Gleichheit der Metallgitter beider Elemente — und sprechen damit sehr für eine andere Koordinationszahl in der amorphen Tellurphase. Die hier gefundenen d-Werte und Verhältniszahlen sind in Tabelle V zusammengestellt[47]); die Übereinstimmung zwischen Elektronen- und Röntgenbefund ist recht gut. In Fig. 32 handelt es sich um eine monochromatische Röntgenaufnahme[48]) ($\lambda = 1{,}54$ A) von chemisch gefälltem Tellur. Sehr deutlich ist hier die starke Aufhellung bei kleinen Streuwinkeln zu beobachten, die für Stoffe mit flüssigkeitsähnlicher Atomanordnung charakteristisch ist [Zernike und Prins (74) und Debye (75)]. Wie bei Arsen und einigen anderen Elementen fällt auch hier die Lage der amorphen Ringe mit der von kristallinen Tellurinterferenzen praktisch zusammen.

Tabelle V

	d_1 in Å	d_2/d_1	d_3/d_2
Richter	3,23	0,54	0,64
Geiling	3,21	0,56	0,64

Bei Glühversuchen an amorphem Tellur im Hochvakuum schlägt bei etwa 75° C die graue Farbe ins Bräunliche um, ohne daß sich hierbei die Struktur und damit das Streubild ändert. Erst um 260° C geht die amorphe Phase plötzlich wie bei explosiblem Antimon, und zwar unter Freiwerden von Stickstoff (Prüfung durch Spektralanalyse), in die kristalline Struktur von Tellur und vielleicht auch von Tellurnitrid über. Das Vorhandensein einer streng definierten Umwandlungstemperatur spricht ebenfalls zugunsten der Existenz der amorphen Phase und ist vermutlich auch ein erster Hinweis für eine Änderung der Koordinationszahl im Augenblick der Kristallisation.

So führte bei Tellur lediglich die Methode der chemischen Fällung zur amorphen Struktur; wahrscheinlich liegt auch beim Fällen telluriger Säure mittels schwefliger Säure [Remy (72)] die amorphe Phase vor. Die braune Farbe des so gefällten Tellurs ist sicherlich von untergeordneter Bedeutung.

10. Thallium

Von Thallium existieren zwei Modifikationen: eine kubische, oberhalb 200° C beständige und eine hexagonal kristallisierende, unterhalb 200° C beständige Form (Dichte 11,85); die amorphe Form des Thalliums ist bisher nicht bekannt.

Thallium schlägt sich beim langsamen Aufdampfen auf Kollodium in sehr dünnen Schichten amorph (Fig. 33) und in etwas dickeren Schichten kristallin[48]) (Fig. 34) nieder. In beiden Fällen war der Thalliumbelag auf dem Kollodium mit bloßem Auge nicht wahrnehmbar. Da Thallium sehr leicht oxydiert, wurden die Aufdampfversuche im Elektronenrohr vorgenommen. Beim vorsichtigen Aufdampfen konnte erstmalig ein innerster Flüssigkeitsring mit der Periode: $d_1 = 3{,}27$ Å erhalten werden; dieser Ring wurde

45) Der Abstand: Präparat → Film war bei Fig. 30 kleiner (4 Proz.) als bei Fig. 31.

46) Herrn Dr. H. Speidel, Elektrochemisches Institut, und Fräulein Dipl. Phys. S. Geiling, Röntgeninstitut der Technischen Hochschule Stuttgart, sei für die Herstellung von amorphem *Te* und der Röntgenaufnahme herzlichst gedankt.

47) Wie bei den bisher beobachteten Flüssigkeitsstrukturen, ausgenommen *As* und *Sb*, ist auch hier $d_2/d_1 \sim 0{,}55$; im Gegensatz dazu liefert Fig. 30 (feinkristalline Struktur von *Te*): $\frac{d_2}{d_1} = 0{,}59$.

48) Bei Fig. 34 war der Abstand: Präparat→Film 4 Proz. kleiner als bei Fig. 33.

bei weiterem Aufdampfen[49]) immer größer und lieferte kurz vor dem Kristallisieren der aufgedampften Schicht die Periode: $d_1 = 3{,}10$ Å. Die Verhältniszahlen d_2/d_1 bzw. d_3/d_2 änderten sich hierbei nicht. Bei den maximal erreichten Schichtdicken wurde erhalten:

$$d_1 = 3{,}10 \text{ Å} \quad d_2/d_1 = 0{,}55 \quad d_3/d_2 = 0{,}68.$$

Für d_1 kann bei vorsichtigem Aufdampfen sicherlich ein noch kleinerer Wert gefunden werden; nur kristallisieren auch äußerst dünne Thalliumschichten sehr rasch. So tritt Thallium beim Aufdampfen nur in extrem dünnen Schichten in der amorphen Modifikation auf.

11. Gallium

Gallium kristallisiert [Bradley (76)] im rhombischen System (Dichte 5,91); es schmilzt bereits bei 29,8° C und läßt sich stark unterkühlen.

Beim Aufdampfen von Gallium auf Kollodium bildete sich nur in bestem Vakuum ein metallisch glänzender Niederschlag. In einem solchen Falle waren die bei verschiedenen Meßreihen beobachteten d-Werte recht konstant. Für dick aufgedampfte Galliumschichten[50]) (Fig. 3 und 4) ergab sich Übereinstimmung der Durchstrahlungs- und Reflexionswerte:

Durchstrahlung:

$d_1 = 2{,}52$ Å $\quad d_2/d_1 = 0{,}54 \quad d_3/d_2 = 0{,}66$,

Reflexion:

$d_1 = 2{,}50$ Å $\quad d_2/d_1 = 0{,}54 \quad d_3/d_2 = 0{,}66$.

Daß es sich hier tatsächlich um die Struktur des flüssigen Galliums handelt, wird durch einen Vergleich mit den aus der Röntgenstreukurve von Menke (29) entnommenen d-Werten nahegelegt. Danach ist:

$$d_1 = 2{,}61 \text{ Å} \quad d_2/d_1 = 0{,}50 \quad d_3/d_2 = 0{,}66.$$

Die Abweichungen zwischen Elektronen- und Röntgenwerten sind gering. Beide Streubilder zeigen übereinstimmend den für Gallium charakteristischen Nebenring, der dem innersten Flüssigkeitsring unmittelbar angelagert ist. Wie ein Vergleich der Fig. 3 und 4 als Streubilder einer Flüssigkeit mit den in dieser Arbeit wiedergegebenen Aufnahmen fester amorpher Stoffe zeigt, besteht hinsichtlich der Schärfe und Intensitätsfolge der Interferenzringe kein grundsätzlicher Unterschied.

Bei weniger gutem Vakuum sah der Niederschlag, wahrscheinlich infolge ganz geringer Bildung von Ga_2O_3[51]), milchig trüb aus. Jetzt wurde der Wert von d_1 maximal nur um 2 Proz. größer, die Verhältniszahlen änderten sich jedoch stärker: $d_2/d_1 = 0{,}58$ und $d_3/d_2 = 0{,}64$. Sehr dünne Galliumschichten auf Kollodium als Unterlage lieferten in Durchstrahlung die genau gleichen d-Werte wie dicke Schichten. Im Gegensatz zu den Streubildern dicker Schichten war hier der Nebenring, der dem innersten Ring unmittelbar angelagert ist, von fast gleicher Schärfe und Intensität wie der innerste, so daß beide Ringe scharf getrennt waren; der zweite (verwaschene) Interferenzring hatte hierbei wesentlich an Intensität verloren.

Reflexionsversuche an dick auf Kollodium, Kupfer oder Messing niedergeschlagenen Galliumschichten (Fig. 4) lieferten die Durchstrahlungswerte. Sehr dünne Galliumschichten zeigten in Durchstrahlung die normalen Werte, in Reflexion aber die von Arsen und Antimon her bekannten Abweichungen. So wuchs bei extrem dünn aufgedampften Galliumschichten d_1 sehr stark an, wobei sich gleichzeitig der Wert des Verhältnisses d_2/d_1 erheblich verringerte. Eine genaue Zahlenangabe für die Schwankungen von d_1 bzw. d_2/d_1 ist nicht möglich, da bei sehr dünnen Schichten der innerste Ring stark verbreitert ist und mit dem Nebenring zu einem breiten Schwärzungsband zusammenfließt. Aus der Lageverschiebung des zweiten (verwaschenen) Ringes nach kleinen Streuwinkeln (größer als 20 Proz.) kann auf eine entsprechende Änderung von d_1 geschlossen werden.

Sehr dick aufgedampfte nichtkristalline Galliumschichten lieferten wahrscheinlich als Folge der Mehr- und Vielfachstreuung oft nur eine allgemeine, diffuse Schwärzung, wobei gleichzeitig elektrische Aufladungen beobachtet wurden. Offenbar bilden die Aufdampfschichten von flüssigem Gallium keine zusammenhängende Schicht, sondern einzelne isoliert voneinander gelagerte Kügelchen (vgl. Fußnote 73 S. 433). Sehr dicke Galliumschichten ergaben, besonders bei metallischer Unterlage als Träger, bisweilen die rhombische Struktur von kristallinem Gallium; in

49) Da die Perioden mit dem Aufdampfen ständig kleiner wurden und die untersuchten Schichten bei der Kristallisation noch extrem dünn waren, sind möglicherweise in solch dünnen Schichten die angelagerten Fremdatome (Kohlenwasserstoffe) des Schichtträgers am Aufbau der amorphen Schicht weitgehend beteiligt; ihr Einfluß wird mit wachsender Schichtdicke immer geringer. Es wäre allerdings auch denkbar, daß in extrem dünnen Schichten die Atome anfangs sehr lose gepackt sind und deshalb größere Abstände voneinander einnehmen als im zugehörigen Gitter (vgl. Fußnote 71 auf S. 432); erst mit wachsender Schichtdicke nähern sich die Atomabstände der amorphen Phase den normalen Abstandswerten des Gitters.

50) Der schwache Ring mit dem Durchmesser von etwa 8,5 mm gehört nicht direkt zur Flüssigkeitsstruktur von Ga; vgl. Fußnote 28 auf S. 416.

51) Interferenzringe von Ga_2O_3 wurden allerdings nicht beobachtet.

diesem Falle waren keine elektrischen Aufladungen mehr zu beobachten.

Damit scheint die Zahl der Elemente erschöpft zu sein, die unter normalen Bedingungen beim Aufdampfen wenigstens in dünnen Schichten die amorphe Struktur liefern. Nun ist es auch durch Ätzen von Metallfolien möglich, dünne Metallschichten herzustellen. So wurden die Versuche zunächst in dieser Richtung fortgesetzt.

12. Blei

Blei (Dichte 11,34) kristallisiert im kubischen System, es oxydiert rasch an der Luft und schmilzt bei 327,4° C; irgendwelche Modifikationen von Blei existieren nicht.

Blei wurde zu einer Folie von etwa $^1/_{100}$ mm Dicke ausgewalzt, in mäßig warmer HNO_3 abgeätzt und nach reichlicher Wässerung durchstrahlt. Fig. 35 gibt eine solche Aufnahme wieder. Das Streubild zeigt ganz den Charakter einer amorphen Struktur. Es sind auch hier drei Ringe von gleicher Schärfe und Intensitätsfolge wie bei den Streubildern nichtkristalliner Aufdampfschichten zu beobachten. Für die d-Werte[52]) und deren Verhältniszahlen ergab sich im Mittel:

$$d_1 = 3{,}07\ \text{Å} \qquad d_2/d_1 = 0{,}59 \qquad d_3/d_2 = 0{,}69.$$

Diese Struktur war recht beständig und änderte sich sowohl beim Lagern als auch beim Glühen an Luft unterhalb 200° C nicht wesentlich. Um festzustellen, ob es sich hier tatsächlich um die amorphe Struktur von Blei handelt, wurden die geätzten Folien im Hochvakuum eine bzw. mehrere Stunden unterhalb des Schmelzpunktes geglüht. Hierbei änderte sich das Streubild kaum; im allgemeinen waren nach solchen Glühprozessen die Interferenzringe schärfer und intensiver, ihre Lagen praktisch unverändert und der diffuse Untergrund geringer. Wurde eine geätzte Bleifolie, die nur die amorphe Phase zeigte, längere Zeit im Hochvakuum bei 315° C und darauf ein bis zwei Minuten etwa 20° oberhalb des Schmelzpunktes geglüht und anschließend rasch auf Zimmertemperatur abgekühlt, so zeigte eine erneute Aufnahme (Fig. 36) wenige Einzelreflexe, die eindeutig als Flächengitterinterferenzen von Blei [die (11$\bar{1}$)-Ebene ist hier parallel zur Oberfläche] gedeutet werden konnten, und daneben einige scharfe Ringe, wahrscheinlich von einem Oxyd des Bleis herrührend. Diese Ringe traten auch auf – allerdings ohne die Einzelreflexe von Blei –, wenn die geätzten Folien bei 250° C an Luft geglüht wurden.

Die beim Ätzprozeß beobachtete Struktur (Fig. 35) kann nicht durch eine zunehmende Ringverbreiterung des beim Glühprozeß erhaltenen Oxydes (Fig. 36) erklärt werden, da die Lage der Interferenzen in beiden Fällen nicht identisch ist. Die Beobachtung, daß beim Abkühlen der kurzzeitig über die Schmelztemperatur erhitzten Ätzfolie Flächengitterinterferenzen von Blei auftraten, beweist das Vorhandensein von elementarem Blei in der dünnen Folie. Offenbar handelt es sich beim Streubild der Fig. 35 um eine flüssigkeitsähnliche Anordnung von Bleiatomen mit Fremdatomen, sicherlich Sauerstoffatomen. Das eingelagerte Blei schmilzt beim Erhitzen auf und kristallisiert beim Abkühlen. Mit diesem Aufschmelzprozeß ist vermutlich eine weitere Oxydation[53]) des Bleis verbunden.

Es wurde nun dazu übergegangen, mit Hilfe des eingangs besprochenen Heizöfchens dünne Metallschichten im Elektronenrohr aufzuschmelzen und zu beobachten. Hierzu wurden die durch Aufdampfen hergestellten Metallfolien, zunächst Bleifolien, schwach über die Schmelztemperatur erhitzt und durchstrahlt. Das anfangs kristalline Blei (Fig. 37) ging beim Erreichen der Schmelztemperatur in die flüssige Phase über (Fig. 38). Während des Aufschmelzens fand mitunter eine schwache Oxydation statt. Die Oxydschicht war dabei so dünn, daß sie sich im Streubild im allgemeinen nicht wesentlich abzeichnete. Beim Abkühlen der aufgeschmolzenen Folie traten die kristallinen Ringe oder Flächengitterinterferenzen von Blei, manchmal auch beides nebeneinander, auf. Für die Perioden von aufgeschmolzenem Blei wurde erhalten:

$$d_1 = 2{,}90\ \text{Å} \qquad d_2/d_1 = 0{,}54 \qquad d_3/d_2 = 0{,}68.$$

Der jetzt beobachtete d_1-Wert stimmt mit dem Röntgenbefund von Randall und Rooksby (78) vollkommen überein. Ein Vergleich der als Beispiel für eine wirkliche Flüssigkeit hier wiedergegebenen Fig. 38 mit denen fester amorpher Schichten läßt ebenso wie die Fig. 3 und 4 keine grundsätzlichen Unterschiede erkennen. Die reine amorphe Bleiphase kann offenbar nur auf dem Wege des Aufschmelzens von kristallinen Bleifolien im Hochvakuum erhalten werden.

13. Zinn

Zinn kommt in mehreren Modifikationen vor. Die gewöhnliche Form ist das weiße oder tetragonale Zinn (Dichte 7,28); es schmilzt bei

52) Sauerwald und Teske (77) finden auf Grund von Röntgenuntersuchungen für flüssiges *Pb*: $d_1 = 3{,}05$ Å, wohingegen Randall und Rooksby (78) $d_1 = 2{,}90$ Å angeben.

53) Wie die anschließend zu besprechenden Aufschmelzversuche zeigen, oxydieren dünne Metallfolien von *Pb*, *Sn*, *In* und *Bi* im Hochvakuum bei zu starkem Überschreiten der Schmelztemperatur recht leicht.

231,8° C. Oberhalb 161° C soll sich das weiße Zinn in eine rhombische Modifikation [Hofmann, Remy (79)] umwandeln. Eine weitere Form stellt das pulvrige graue Zinn (Dichte 5,75) dar, das im kubischen System kristallisiert; es ist unterhalb + 13,2° C die stabile Form von Zinn.

Von allen untersuchten Elementen sind an Zinn die meisten Aufnahmen gemacht worden. Zunächst kam hier genau wie bei Blei das Ätzverfahren in Anwendung. Stark ausgewalzte Zinnfolien wurden in mäßig warmer *HCl* geätzt und in destilliertem H_2O gut gewässert. Durch Ätzen[54]) hergestellte Zinnfolien lieferten in Durchstrahlung ein der Fig. 35 sehr ähnliches Streubild.

Um über die Natur dieser amorphen Struktur Klarheit zu erlangen, wurden die geätzten Zinnfolien an Luft und im Hochvakuum geglüht. Bei mehrstündigem Glühen an Luft änderte sich unterhalb 200° C das Streubild kaum; erst beim Erreichen oder Überschreiten des Schmelzpunktes wurden die Ringe langsam größer und verwaschener, bis schließlich die feinkristalline Form von Zinnoxyd (*SnO*) auftrat und nach weiterem Glühen die scharfen Ringe von *SnO*[55]) zu beobachten waren. Auf Grund der Verschiedenheit der Ringdurchmesser kann es sich bei der durch Ätzprozeß erhaltenen Struktur niemals um das feinkristalline Zinnoxyd und ebensowenig um das feinkristalline Zinn handeln. Beim Glühen im Hochvakuum auf 200° C blieb auch hier das Streubild zunächst unverändert, erst nach längerem Glühen bei einer Temperatur wenig unterhalb des Schmelzpunktes traten langsam zur amorphen Struktur die stärksten Interferenzen des Zinngitters hinzu. Wurden die Zinnfolien, die nach dem Ätzprozeß die amorphe Phase bzw. die Struktur des Zinngitters zeigten, kurzzeitig bis zu 20° und mehr über den Schmelzpunkt erhitzt und rasch abgekühlt, so war in beiden Fällen die amorphe Phase (Fig. 40) vorherrschend, neben mitunter vereinzelt auftretenden Zinn-Einkristallreflexen. Somit gelingt hier die Umwandlung der kristallinen Struktur in eine amorphe durch die Wärmebehandlung ohne weiteres, die Überführung der amorphen Phase in die kristalline[56]) bereitet jedoch gewisse Schwierigkeiten und wird niemals restlos erreicht.

Die bei den Ätz- und Glühprozessen der Zinnfolien erhaltenen amorphen Streubilder waren vollkommen identisch und lieferten für die Perioden und deren Verhältniszahlen die Werte:

$$d_1 = 3{,}05\ \text{Å} \qquad d_2/d_1 = 0{,}54 \qquad d_3/d_2 = 0{,}69.$$

Vergleicht man den Wert von d_1 mit dem für flüssiges Zinn ($d_1 = 2{,}83$ Å) röntgenographisch von Prins (80), [Sauerwald und Teske (77) und Gamertsfelder (81)] ermittelten, so unterscheiden sich beide Werte ganz erheblich; diese Abweichungen können niemals allein durch experimentelle Fehler bedingt sein.

Um einen Einblick in den Kristallabbau beim Ätzprozeß zu erhalten, wurden einige mikroskopische Untersuchungen solcher geätzter Folien im durchfallenden Lichte angeschlossen. So zeigen geätzte Goldfolien mit Raumgitterinterferenzen einen dichten und geätzte Zinnfolien mit amorpher Struktur einen recht aufgelockerten Zusammenhang Zinnfolien, die bei der Elektronenuntersuchung die obige amorphe Phase lieferten, ergaben bei der Röntgenuntersuchung die Struktur des weißen Zinns. Es müssen sich also zwischen kleinen, dünnen Bereichen noch recht dicke Zinnblöcke befinden, die von den Elektronenstrahlen nicht mehr durchsetzt werden können. Da bei den kurz dauernden Glühprozessen in einem Temperaturgebiet von etwa 30° oberhalb des Schmelzpunktes mit nachfolgender, rascher Abkühlung die Folie als Ganzes meistens erhalten geblieben war, muß das Aufschmelzen der Zinnfolie auf jene dünnen Bereiche beschränkt gewesen sein. Beim Abkühlen erfolgt dann wahrscheinlich wegen Einschlusses von Fremdatomen keine Kristallisation dieser aufgeschmolzenen Bezirke.

Als dritte Möglichkeit zur Herstellung der amorphen Phase sei der Poliervorgang genannt; hierbei soll sich eine flüssigkeitsähnliche Anordnung der Atome an der äußersten Oberfläche ausbilden. So wurde der zu polierende Zinnblock zunächst mit der Feile gut geschlichtet und anschließend auf einer mattierten, sehr feinkörnigen Glasscheibe poliert. Die Wirkung der Glasscheibe besteht zunächst in einem Abschleifen der Oberflächenunebenheiten. Wenn die Glasscheibe vollkommen mit Metallteilchen bedeckt ist, setzt erst die eigentliche Polierwirkung ein. Das charakteristische Aussehen einer solchen Aufnahme zeigt die Fig. 41; die hier beobachteten Interferenzen können nicht durch eine wachsende Verbreiterung der kristallinen Ringe von tetragonalem Zinn (Fig. 39) erklärt werden. Rein qualitativ betrachtet, besteht hinsichtlich der

54) Oft wurden hier Debye-Ringe, mitunter auch Flächengitterinterferenzen von weißem *Sn* erhalten. Von den bei Ätzprozessen beobachteten Flächengittern soll an anderer Stelle die Rede sein (Physik. Zeitschr. 1944).

55) Interferenzen von SnO_2 wurden bei allen Untersuchungen an *Sn* nicht erhalten.

56) Es ist daran zu denken, daß es sich bei der amorphen Phase des Ätzprozesses vielleicht um die bisher noch unbekannte amorphe Form eines Zinnoxydes handelt. In diesem Falle könnte die beobachtete schwache Kristallisation durch eine unter obigen Bedingungen eventuell leicht mögliche Reduktion des amorphen Zinnoxydes vorgetäuscht sein.

Lage und Intensität der verbreiterten Interferenzen der Polierstruktur (Fig. 41) große Ähnlichkeit mit den oben besprochenen amorphen Streubildern des Ätz- und Glühprozesses (Fig. 40). Für die polierte Zinnoberfläche[57]) ergab sich:

$$d_1 = 3{,}10\ \text{Å} \qquad d_2/d_1 = 0{,}55 \qquad d_3/d_2 = 0{,}70.$$

Diese Werte zeigen eine auffallend gute Übereinstimmung mit den oben für die amorphe Phase erhaltenen Zahlen; offenbar handelt es sich in allen drei Fällen um die gleiche amorphe Struktur.

Wurden die auf Glas polierten Zinnblöcke eine Stunde unterhalb 200° C im Hochvakuum geglüht, so trat außer einer allgemeinen Aufhellung keine wesentliche Änderung des Streubildes auf. Ein längerer Glühprozeß bei etwa 220° C führte schließlich zu den scharfen Raumgitterinterferenzen von weißem Zinn und Zinnoxyd, wohingegen ein nur mit der Feile gut geschlichteter Zinnblock vor und nach diesem Glühprozeß lediglich die kristallinen Interferenzen von Zinn lieferte. Hieraus ist zu schließen, daß es sich bei der beobachteten amorphen Polierstruktur nicht um eine solche des reinen metallischen Zinns handeln kann, sondern daß hier wie bei Blei eine flüssigkeitsähnliche Anordnung von Zinnatomen mit Fremdatomen, sicherlich Sauerstoffatomen, vorliegen muß.

Es bot sich nun bei Zinn noch eine weitere Möglichkeit, zur amorphen Struktur zu gelangen. So wurde Zinn auf Kollodium aufgedampft[58]) und anschließend im Hochvakuum-Glühofen kurzzeitig, manchmal auch einige Stunden, über die Schmelztemperatur erhitzt. Hierbei trat nach Abkühlen auf Zimmertemperatur mitunter das gleiche amorphe Streubild auf, teilweise im Verein mit einzelnen scharfen Ringen des Zinngitters wie beim Ätz- und Polierprozeß und wie bei der Wärmebehandlung geätzter kristalliner Zinnfolien. Jetzt waren die d-Werte allerdings nicht mehr konstant, sondern schwankten bei gleichbleibenden Verhältniszahlen zwischen:

$$d_1 = 2{,}94\ \text{Å} \rightarrow 3{,}05\ \text{Å} \qquad d_2/d_1 = 0{,}54 \qquad d_3/d_2 = 0{,}69.$$

Für die Größe dieser Schwankungen ist offenbar die Zahl der in der amorphen Atomanordnung von Zinn beteiligten Fremdatome bestimmend.

Nun wurde dazu übergegangen, mit Hilfe des Heizöfchens die Zinnfolien im Elektronenrohr aufzuschmelzen und zu beobachten. Für einen solchen Fall wurde Zinn auf Kollodium oder Steinsalz aufgedampft, auf Wasser abgelöst und ohne besonderen Träger über den Löchern eines Metallbleches mit einer Bohrung von 0,3 bis 0,5 mm, also freihängend, aufgefangen. Die zunächst noch kristalline Zinnstruktur (Fig. 42) ging beim Erhitzen[59]) der Aufdampfschicht über die Schmelztemperatur in die flüssige Phase über (Fig. 43). Dieser Aufschmelzvorgang ließ sich auf dem Leuchtschirm sehr schön verfolgen. Das reiche Ringsystem des kristallinen Zinns wurde beim Erreichen der Schmelztemperatur plötzlich durch die drei charakteristischen Flüssigkeitsringe abgelöst. Im Augenblick des Aufschmelzens brach die Folie meistens zusammen, wobei längs des Lochrandes häufig kleine Tröpfchen von solcher Größe entstanden, daß sie vom Elektronenstrahl durchstrahlt werden konnten, ohne ihn wesentlich zu schwächen; mitunter bildete sich an der äußersten Oberfläche der Folie eine extrem dünne Oxydschicht, die durch ihre Stützwirkung die Metallfolie am Zusammenbrechen verhinderte. Während des Abkühlens waren wieder die kristallinen Ringe von Zinn zu beobachten. Für die Perioden von geschmolzenem Zinn wurde gemessen:

$$d_1 = 2{,}82\ \text{Å} \qquad d_2/d_1 = 0{,}53 \qquad d_3/d_2 = 0{,}68.$$

Jetzt ergab sich mit dem Röntgenbefund von Prins (80) ($d_1 = 2{,}83$ Å) recht gute Übereinstimmung. Wie die Aufnahme von flüssigem Zinn (Fig. 43) bzw. ihre Photometerkurve (Fig. 43a) erkennen läßt, tritt zwischen der ersten und zweiten starken Flüssigkeitsinterferenz noch ein schwacher, weiterer Ring mit $d \sim 2{,}10$ Å auf. Der erste Flüssigkeitsring zeichnet sich in beiden Fällen sehr scharf und deutlich ab, die weiteren Interferenzen sind weniger gut zu erkennen. Beim Aufschmelzen der Zinnfolien im Elektronenrohr waren mitunter die gleichen amorphen Phasen zu beobachten wie bei den Ätz-, Glüh- und Polierprozessen. Wurde während des Erhitzens die Schmelztemperatur zu stark überschritten, so bildete sich relativ leicht das kristalline SnO.

Abschließend kann man sagen, daß die Aufschmelzversuche im Verein mit den Glühversuchen an aufgedampften Zinnschichten es als sehr wahrscheinlich erscheinen lassen, daß es sich bei den amorphen Streubildern der geätzten und der wärmebehandelten kristallinen Zinnfolien sowie der auf Glas polierten Zinnoberfläche um eine flüssigkeitsähnliche Packung der Zinnatome handelt, wobei allerdings Fremd-

57) Die Schwankungen von d_1 betrugen maximal 3 Proz. Bei dieser Methode des Polierens wurden oft auch die bekannten zwei bis drei verwaschenen Ringe beobachtet.

58) Sn liefert beim Aufdampfen stets auch in dünnsten Schichten die kristalline Struktur von weißem Sn.

59) Die rhombische Sn-Struktur [Hofmann, Remy (79)] wurde bei Temperaturen oberhalb 161° C nicht beobachtet, auch Röntgenuntersuchungen in diesem Temperaturgebiet lieferten stets die tetragonale Struktur von Sn.

atome, sicherlich Sauerstoffatome, maßgebend beteiligt sind. Bei der Walzfolie entsteht offensichtlich schon durch den Walzprozeß, bei der kurzzeitig über den Schmelzpunkt erhitzten Folie durch die Glühbehandlung und bei der auf Glas polierten Oberfläche durch den Poliervorgang eine oxydierte nichtkristalline Zinnschicht. Die amorphe Struktur von reinem Zinn kann offenbar nur durch Aufschmelzen dünner Zinnfolien erhalten werden.

14. Indium

Indium[60]) (Dichte 7,30) kristallisiert im tetragonalen System und schmilzt bereits bei 155° C; irgendwelche Modifikationen von Indium existieren nicht.

Indium wurde auf Kollodium oder Steinsalz aufgedampft und im Elektronenrohr aufgeschmolzen. Beim Erreichen der Schmelztemperatur trat an die Stelle des kristallinen Streubildes (Fig. 44) das des flüssigen Indiums (Fig. 45) mit den Perioden:

$$d_1 = 2{,}78\ \text{Å} \qquad d_2/d_1 = 0{,}55 \qquad d_3/d_2 = 0{,}66.$$

Röntgenuntersuchungen von Gamertsfelder (82) ergeben in guter Übereinstimmung mit dem Elektronenbefund $d_1 = 2{,}80$ Å. Beim Abkühlen der Folie wurde der kristalline Ausgangszustand bzw. Flächengitterinterferenzen [Kirchner und Lassen (83)] von Indium erhalten. Die Gefahr einer Oxydation war bei Indium weit größer als bei Zinn.

15. Wismut

Wismut (Dichte 9,80) kristallisiert in würfelähnlichen Rhomboedern und schmilzt bei 271° C; irgendwelche Modifikationen von Wismut sind nicht bekannt.

Auf Kollodium niedergeschlagenes Wismut oder durch Aufdampfen hergestellte, dünne Wismutfolien ergaben nach dem Aufschmelzen für die flüssige Phase (Fig. 47) die Werte:

$$d_1 = 3{,}01\ \text{Å} \qquad d_2/d_1 = 0{,}52 \qquad d_3/d_2 = 0{,}69.$$

Bemerkenswert ist, daß der erste Flüssigkeitsring nicht in unmittelbarer Nähe einer Raumgitterinterferenz von Wismut (Fig. 46) liegt. Hier treten etwa die gleichen Verhältniszahlen wie bei Zinn auf, auch liegt zwischen den beiden stärksten Flüssigkeitsinterferenzen noch ein schwacher, weiterer Ring[61]) mit $d \sim 2{,}11$ Å, wie überhaupt das Streubild von Wismut sehr dem von Zinn gleicht. Aus der Gleichheit der beiden amorphen Streubilder darf man wohl auf eine analoge Atomanordnung in der flüssigen Phase schließen; jedenfalls spricht die Lage und Intensitätsfolge der Flüssigkeitsinterferenzen von Wismut[62]) nicht für eine Atomanordnung, wie man sie beim explosiblen Antimon gefunden hat. Fig. 47a gibt die Photometerkurve der Fig. 47 wieder. Infolge geringer Mehr- und Vielfachstreuung sind hier die Flüssigkeitsinterferenzen besonders deutlich ausgeprägt. Die schwache Interferenz zwischen den ersten beiden Flüssigkeitsringen ist bei Wismut besser zu erkennen als bei Zinn. Nach Abkühlen der aufgeschmolzenen Folie auf Zimmertemperatur wurden die Debyeringe, oftmals auch Flächengitterinterferenzen von Wismut erhalten. Bei zu starkem Überschreiten der Schmelztemperatur oxydierte Wismut besonders leicht.

Wie diese Versuche zeigen, gelingt es, durch Erhitzen im Elektronenrohr die Metalle Blei, Zinn, Indium und Wismut aufzuschmelzen, im flüssigen Zustand zu durchstrahlen und ihre amorphe Phase zu beobachten. Diese Methode blieb allerdings auf niedrig schmelzende Metalle beschränkt, da das Elektronenbeugungsrohr nur behelfsmäßig durch einen einfachen Umbau hierfür instand gesetzt wurde.

V. Allgemeine Gesetzmäßigkeiten amorpher Elemente

Zur Aufstellung allgemeiner Gesetzmäßigkeiten vergleichen wir zunächst den Elektronenbefund von amorphen Schichten mit den Röntgenwerten, die an flüssigen Elementen, insbesondere an Metallschmelzen, gewonnen wurden. Weiter wollen wir uns mit den Ursachen für die Verschiedenheit der Durchstrahlungs- und Reflexionswerte bei den Elektronenuntersuchungen befassen, und schließlich versuchen wir, an Hand des gewonnenen experimentellen Materials eine Vorstellung vom Aufbau dünner Schichten zu geben.

1. Vergleich der Elektronen- und Röntgenwerte

Zunächst orientieren wir uns in großen Zügen über die wesentlichsten Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen an Flüssigkeiten. Vollständige Röntgenbestimmungen der Atomanordnung im flüssigen Zustand sind bisher für 9 Elemente

60) Herrn Professor Dr. Biltz (Hannover) sei für die Überlassung von *In* herzlich gedankt.

61) Nach eingehenden Untersuchungen ist dieser Ring wie bei *Sn* der Flüssigkeitsstruktur zuzuordnen.

62) Auf Grund seiner chemischen Eigenschaften und seiner Kristallstruktur hätte man für *Bi* eher ein dem amorphen *As* bzw. *Sb* ähnliches Streubild erwartet.

Tabelle VI. Röntgenbestimmungen der Atomverteilung

Element	Temperatur in °C des untersuchten Stoffes	Zustand	Atomvolumen im untersuchten Zustand	gemessene Perioden			nichtkrist. Zustand	
							Atomabstände	Koordinationszahl
				d_1 Å	d_2/d_1	d_3/d_2	a	K
Zn	460	flüssig	9,5	2,19	—	—	2,94	11
Cd	350	,,	14,1	2,47$_5$	—	—	3,06	8
Hg	20	,,	14,7	2,95	0,48	0,68	3,30	12[1])
In	160	,,	16,2	2,80	—	—	3,30	8
Sn	250	,,	17,0	—	—	—	3,38	10
P_{gelb}	48	,,	17,8	4,51	0,56	0,70	2,25	3
Na	103	,,	24,7	3,09	0,56	0,70	3,85	8
				3,21	0,55	—		
Ar	−183	,,	29,9	3,25	0,55	0,67$_5$	3,90	7
				3,29	0,54	0,69	3,80	10
K	70	,,	47,5	3,85	0,54	0,64	4,64	−8
$Sb_{expl.}$	20	fest	18,2	3,01	0,64	0,75	2,87	4+2
Se_{glasig}	20	,,	18,4	3,42	0,51	0,65	2,35	2
				3,32	0,54	0,63	2,37	

[1]) Der Kurve der Atomverteilung [Menke (29)] entnommen.

auf Grund einer Fourieranalyse durchgeführt worden, dazu kommen noch 2 Bestimmungen im festen amorphen Zustand (Tab. VI). Die für die flüssige oder feste amorphe Phase ermittelten Atomabstände und Koordinationszahlen zeigen im allgemeinen[63]) nur geringe Unterschiede gegenüber den gleichen Größen im zugehörigen Gitter. In Verallgemeinerung der an Quecksilber erhaltenen Ergebnisse hätte man vielleicht erwartet, daß die Atome das Bestreben haben, im flüssigen und festen amorphen Zustand eine Anordnung nach Art einer dichtesten Kugelpackung (Zwölferkoordination) einzugehen. Der Fall des Selens mit der besonders kleinen Koordinationszahl 2 für die amorphe Phase zeigt die Unzulässigkeit einer solchen Schlußweise; die niedrige Koordinationszahl des Gitters bleibt hier bei der Zustandsänderung (kristallin→ amorph) erhalten. Auch bei Antimon treten nur ganz geringe Änderungen in der ersten Koordinationsgruppe auf. An die Stelle einer Unterteilung der 6 nächsten Nachbarn eines Atomes in 3+3 Atome im Gitter tritt in der festen amorphen Phase eine solche von 4+2 Atomen. In der flüssigen bzw. festen amorphen Phase bleiben also die Gesetzmäßigkeiten des kristallinen Aufbaus, wenigstens in kleinsten Bereichen, noch weitgehend erhalten.

Die Änderung des mittleren Atomabstandes a in der flüssigkeitsähnlichen Anordnung der Atome mit der Packungsdichte, d. h. mit der Zahl der nächsten Nachbarn eines Atoms, läßt sich an Hand der Keesomschen (84 u. 85) Beziehung

$$a = C\sqrt[3]{A_v} \qquad (1)$$

übersehen, dabei ist A_v = Atomgewicht/Dichte.

Für die Koordinationszahl 12 ist: $C = 1{,}33$
,, ,, ,, 8 ,, $C = 1{,}29$
,, ,, ,, 6 ,, $C = 1{,}18$
,, ,, ,, 4 ,, $C = 1{,}02$
,, ,, ,, 2[64]),, $C = 0{,}82$

Bei einem Vergleich des gemessenen Atomabstandes mit den für diese 5 Packungsarten berechneten Abständen stimmt im allgemeinen der Abstandswert am besten, welcher der tatsächlich erhaltenen Koordinationszahl entspricht; so wurde z. B. bei Kalium die Koordinationszahl 8 und der Atomabstand $a = 4{,}64$ Å gefunden, während sich theoretisch für die Achterkoordination aus dem Atomvolumen ein Abstandswert $a = 4{,}67$ Å ergibt. Die Gleichung (1) setzt kugelsymmetrische Form der Atome voraus und muß daher bei hochsymmetrischen Atomanordnungen (Koordinationszahl 8–12) am ehesten zutreffen. Bei amorphem Antimon mit der Koordinationszahl 4+2 liegt der experimentelle Atomabstand $a = 2{,}87$ Å immerhin noch zwischen den theoretischen Werten für Vierer- und Sechserkoordination. Bei amorphem Selen mit der besonders kleinen Koordinationszahl 2 errechnet sich dagegen nach Gleichung (1) mit $C = 0{,}82$ ein Atomabstand $a = 2{,}15$ Å, der allerdings merklich kleiner ist als der experimentell gefundene Wert: $a = 2{,}35$ Å. In der Tabelle VII sind für 9

63) Wesentliche Abweichungen im Aufbau beider Strukturen liegen bei den bisher untersuchten Elementen sicherlich für *Te* und *Bi* vor.

64) Graphisch extrapoliert.

von flüssigen und festen amorphen Elementen

krist. Zustand		aus dem Atomvolumen berechnete Atomabstände für verschiedene Packungsarten				aus Gleichung (2) berechnet	Beobachter
Atomabstände	Koordinationszahl						
a_G	K	a_{12}	a_8	a_6	a_4	$a_{0,81}$	
2,65	6+6	2,82	2,74	2,50	2,16	2,70	Gamertsfelder (82)
2,97	6+6	3,21	3,11	2,85	2,46	3,05	Gamertsfelder (82)
3,00	6	3,25	3,15	2,88	2,49	3,64	Menke (29)
3,24	4+8	3.34	3,24	2,96	2,56	3,46	Gamertsfelder (82)
3,02	4+2	3,42	3,32	3,03	2,62	—	Gamertsfelder (81)
2,17	2+1	3,48	3,37	3,08	2,66	3,65	Thomas und Gingrich (44)
3,72	8	3,87	3,76	3,44	2,97	3,82 3,96	Trimble und Gingrich (101) Tarasov und Warren (102)
3,82	12	4,13	4,00	3,66	3,16	4,01 4,06	Eisenstein und Gingrich (103) Miller und Lark-Horovitz (104)
4,62	8	4,82	4,67	4,28	3,70	4,75	Thomas und Gingrich (105)
2,87	3+3	3,50	3,39	3,10	2,68	3,72	Glocker u. Hendus (23), Hendus
2,32	2	3,51	3,40	3,12	2,70	4,22 4,10	Lark-Horovitz und Miller (70 Glocker u. Hendus (23), Hendus (58)

Tabelle VII

Röntgenuntersuchungen an flüssigen Elementen.

Element	Atomvolumen im untersuchten Zustand	gemessene Perioden			Atomabstände im kristallinen Zustand[1]		aus Gleichung (2) berechnet	Beobachter
		d_1 Å	d_2/d_1	d_3/d_2	a_G	a_{12}	$a_{0,81}$	
Ga	11,4	2,61	0,50	0,66	2,45	—	3,22	Menke (29)
O	14,0	3,24	—	—	—	—	4,00	Keesom und de Smedt (85)
Hg	14,7	2,76	0,51	0,72	3,00	3,25	3,40	Prins (20)
Sn	17,0	2,83 2,92	—	—	3,02	3,16	3,49 3,61	Prins (80) Sauerwald und Teske (77)
Se	17,5	3,38	0,53	0,64	2,32	—	4,18	Prins (80)
S	17,6	3,61 3,57	—	—	2,11	—	4,46 4,41	Das (51) Gingrich (52)
Tl	17,8	3,03	0,51	0,73	3,45	3,42	3,74	Sauerwald und Teske (77)
N	18,0	3,59	—	—	—	—	4,44	Keesom und de Smedt (85)
Pb	19,5	3,05 2,90	—	—	3,49	3,48	3,76 3,58	Sauerwald und Teske (77) Randall und Rooksby (78)
Bi	21,0	2,94	—	—	3,10	3,64	3,63	Randall und Rooksby (78)
Na	24,7	3,01	—	—	3,72	3,84	3,71	Randall und Rooksby (106)
Ar	29,9	3,22	—	—	3,82	3,82	3,98	Keesom und de Smedt (85)
K	47,5	3,87	—	—	4,62	4,72	4,78	Randall und Rooksby (106)
Rb	58,0	4,09	—	—	4,86	5,06	5,05	Randall und Rooksby (106)
Cs	72,5	4,51	—	—	5,23	5,48	5,57	Randall und Rooksby (106)

[1]) Die Werte von a_{12} sind der Atom- und Ionenradien-Tabelle von Goldschmidt entnommen.

weitere Elemente in flüssigem Zustand die aus dem Röntgenstreubild unmittelbar erhaltenen Perioden angegeben. Die Meßgenauigkeit ist hier nicht so groß wie bei den Werten der Tab. VI, da die Röntgenstrahlung nur gefiltert und nicht durch Kristallreflexion monochromatisiert worden war. Eine Bestimmung der Atomverteilung wurde hier nicht durchgeführt. Die Bemühungen, eine einfache Beziehung zwischen dem Atomabstand a und dem Absolutwert d_1 der ersten Periode aufzufinden, gehen auf die Kombination der Formel für das erste Maximum der an zweiatomigen Gasmolekülen gestreuten Intensität [Debye (86) und Ehrenfest (87)] mit der Braggschen Beziehung zurück[65]):

$$d_1 = 0{,}81\, a \qquad (2)$$

65) Als erster machte Keesom (84) von dieser Beziehung Gebrauch.

Tabelle VIII

Elektronenuntersuchungen an nichtkristallinen Schichten (Durchstrahlung).

Element	Atomvolumen im untersuchten Zustand	d_1 Å	d_2/d_1	d_3/d_2	Herstellungsart
B	4,60	3,77	—	—	aufgedampft im Elektronen-Rohr
Ga	11,4	2,52	0,54	0,66	aufgedampft
Si	12,0	3,64	—	—	aufgedampft
As	13,0	2,76	0,63	0,78	aufgedampft
P	14,1	4,05	—	—	aufgedampft im Elektronen-Rohr
S	15,6	3,61	0,53	—	aufgedampft im Elektronen-Rohr
In	16,2	2,78	0,55	0,66	aufgeschmolzen
Sn	17,0	2,82	0,53	0,68	aufgeschmolzen
Tl	17,3	3,10	0,55	0,68	aufgedampft im Elektronen-Rohr
Sb	18,2	3,02	0,63	0,78	aufgedampft oder elektrolytisch abgeschieden
Se	18,4	3,33	0,54	0,64	aufgedampft
Pb	19,5	2,90	0,54	0,68	aufgeschmolzen
Te	20,5	3,23	0,54	0,64	chemisch gefällt
Bi	21,0	3,01	0,52	0,69	aufgeschmolzen
J	25,7	3,72	0,54	0,66	niedergeschlagen aus alkoholischer Jodlösung

zurück. An Hand der Tab. VI läßt sich über den Gültigkeitsbereich dieser Gleichung folgende Aussage machen: Sie ist eine befriedigende Näherung für Atomanordnungen mit hohen Koordinationszahlen, versagt aber bei niedrig-symmetrischen Anordnungen wie Antimon und Selen, so daß hier zur Bestimmung von a der umständliche Weg über die Fourieranalyse nicht erspart bleibt.

Da in die Beziehung zwischen d_1 und dem Atomabstand a die Koordinationszahl als Faktor eingeht, läßt sich keine einfache Abhängigkeit der d_1-Werte von irgend einer für die betreffende Atomart kennzeichnenden Größe erwarten. Trägt man aber versuchsweise die beobachteten Röntgenwerte d_1 in Abhängigkeit von der Ordnungszahl Z der Elemente auf, und zeichnet man gleichzeitig zum Vergleich[66]) die Kurve des Atomvolumens A_v für den flüssigen Zustand, so ist deutlich zu erkennen, daß die d_1-Werte die periodischen Schwankungen der Atomvolumenkurve mitmachen, allerdings in wesentlich vermindertem Ausmaße (Fig. 48): Die Größe von d_1 ist demnach in erster Linie durch das Volumen des freien Atoms bestimmt. Ein Einfluß der Packungsdichte, zu dessen Berücksichtigung die vorhandenen Bestimmungen nicht ausreichen, macht sich erst in zweiter Linie bemerkbar. Auffallend ist in Fig. 48 der hohe d_1-Wert für Phosphor; überhaupt sind die d_1-Werte bei Elementen mit niedrigen Ordnungszahlen wie z. B. Stickstoff und Sauerstoff recht groß, ohne daß sich bisher eine Erklärung für diese sowohl bei Röntgen- als auch bei Elektronenuntersuchungen beobachtete Erscheinung geben läßt.

Dem Röntgenbefund stellen wir nun die Ergebnisse der Elektronenuntersuchungen gegenüber. Eine Zusammenstellung der mittels Elektronenstrahlen erhaltenen d_1-Werte und der Verhältniszahlen d_2/d_1 bzw. d_3/d_2 findet sich in Tab. VIII; hierbei wurden nur die Durchstrahlungsaufnahmen von festen amorphen und aufgeschmolzenen dünnen Schichten berücksichtigt. Die Schichten wurden in zehn Fällen durch Aufdampfen, in vier durch Aufschmelzen und in einem Falle durch chemische Fällung hergestellt, so daß insgesamt 15 Elemente in Durchstrahlung untersucht wurden. Die Überführung der amorphen Struktur in die kristalline wurde bei allen untersuchten Elementen erreicht. Die Elektronenwerte[67]) amorpher Elemente ordnen sich recht gut in den allgemeinen Kurvenverlauf der Röntgenwerte flüssiger Metalloide und Metalle ein; bei Gleichheit der untersuchten Elemente fallen die Meßpunkte der Elektronen- und Röntgenuntersuchung teilweise sogar zusammen. Die beobachteten Elektronenwerte zeigen somit die gleichen charakteristischen Schwankungen mit der Kurve des Atomvolumens wie die Röntgenwerte. Durch die Hinzunahme der d_1-Werte für Bor und Silizium wird noch deutlicher erkennbar, daß der Wert der ersten Periode von Natrium an abwärts größer statt kleiner wird. War die Überführung der amorphen Phase in die kristalline schon ein sicherer Beweis für den flüssigkeitsähnlichen Charakter der

66) Das Verhältnis der beiden Ordinatenmaßstäbe ist beliebig gewählt.

67) Eine einzige Ausnahme bilden die Untersuchungen an *P*; hier weicht der Elektronenwert stark vom Röntgenwert ab.

aufgedampften, festen bzw. aufgeschmolzenen Schichten, so ist die vorliegende Übereinstimmung mit dem Röntgenbefund eine weitere Bestätigung für ihre amorphe Natur.

2. Diskussion der Verschiedenheit der d-Werte bei Durchstrahlung und Reflexion

Bei Arsen, Antimon, Selen und Gallium weichen die Reflexionswerte für d_1 bzw. d_2/d_1 mitunter stark von den entsprechenden Werten der Durchstrahlung ab. Als Ursache hierfür kommen in Betracht:

a) Brechung,
b) Einlagerung von Fremdatomen,
c) Vergrößerter Atomabstand.

Wir wollen den Einfluß dieser drei Faktoren auf das Streubild genauer untersuchen.

a) Wir diskutieren zunächst den Fall der Brechung. Da die Brechung bei kleinen Winkeln besonders groß ist, wird sich ihr Einfluß im Streubild dahin auswirken, daß die Periode d_1 rascher anwächst als d_2, so daß das Verhältnis d_2/d_1 kleiner wird. Wir können demnach in all den Fällen, wo bei größerem d_1 der Verhältniswert d_2/d_1 konstant bleibt, den Fall der Brechung ausschließen.

Bei den Reflexionsversuchen an dick aufgedampften Selenschichten (S. 421) beobachten wir tatsächlich Abweichungen von den Durchstrahlungswerten im Sinne eines Brechungseffektes; offenbar sind diese durch eine Brechung der Elektronenstrahlen an den durch verstärktes Aufdampfen vollkommen geebneten amorphen Oberflächenschichten bedingt. Ob die starken Änderungen von d_1 bzw. d_2/d_1 allein durch die Brechung verursacht sind oder ob hier auch eine Einlagerung von Fremdatomen stattgefunden hat, die ähnliche Abweichungen verursacht, kann nicht mit Sicherheit entschieden werden.

Wir haben noch zu untersuchen, ob bei den Reflexionsversuchen an Selen tatsächlich eine sehr plane Oberfläche vorlag, deren Vorhandensein unbedingte Voraussetzung für das Auftreten eines Brechungseffektes ist. Bei der Reflexion an dick aufgedampften Selenschichten beobachten wir mitunter wie beim Polierprozeß zwei stark verwaschene Ringe neben einer sehr starken, allgemeinen Schwärzung des Untergrundes, so daß sich die amorphen Selenringe im Streubild nicht mehr deutlich abzeichnen. Hieraus müssen wir schließen, daß beim Aufdampfen[68]) von Selen die Oberfläche des Schichtträgers stark eingeebnet wird, so daß eine merkliche Streuung an den angelagerten Fremdatomen (Kohlenwasserstoffen) stattfinden kann; dieser Streuanteil ist um so größer, je ebener die Aufdampfschicht ist. Solche Anlagerungen von Fremdatomen erfolgen nicht nur bei flüssigen und festen amorphen, sondern auch bei kristallinen Stoffen, nur bleiben sie im letzten Falle infolge zu starker Unebenheit der Oberfläche meistens ohne Einfluß auf das Streubild. Stark geebnete Schichten wirken nun wie die Spaltflächen eines Kristalls, so daß Brechung der Elektronenstrahlen beim Passieren der vollkommen ebenen Grenzfläche: Vakuum ⇌ Metallschicht und umgekehrt erfolgt.

b) Die eben betrachteten Abweichungen von den Durchstrahlungswerten (größeres d_1 bei kleinerem d_2/d_1) müssen nicht unbedingt durch eine Brechung verursacht sein, sondern können auch durch eine Einlagerung von Fremdatomen hervorgerufen werden, wie die Aufdampfversuche mit $MgNH_4AsO_4$ und Kohle besonders deutlich (S. 416) gezeigt haben. Nicht immer zeichnet sich aber ein Einbau fremder Atome im Streubild auch in einer Änderung des Verhältniswertes d_2/d_1 ab, und zwar dann nicht, wenn dem Grundstoff und dem eingelagerten Stoff im amorphen Zustande der gleiche Verhältniswert von d_2/d_1 zuzuordnen ist; als Beispiel hierfür sei auf die noch zu besprechenden Untersuchungen an dem System: *As-Sb* oder *Ga-In* verwiesen. Eine Einlagerung fremder Atome muß sich im Streubild bei der Reflexion weit eher abzeichnen als bei der Durchstrahlung, da die neutralen Atome der amorphen Grenzschicht infolge der besonderen Verhältnisse an der äußersten Oberfläche am ehesten von Gasatomen umgeben sind. Bei Schichten mit einer Dicke von nur wenigen Atomdurchmessern werden auch die an der Oberfläche des Schichtträgers adsorbierten Fremdstoffe nicht ohne Einfluß auf den Aufbau der amorphen Schicht sein, so daß wir hier die größten Abweichungen von den Durchstrahlungswerten dicker Aufdampfschichten zu erwarten haben.

Mit diesen Überlegungen stehen die Reflexionsversuche an Arsen in vollem Einklang. So beobachten wir an dünnen, besonders an dünnsten Arsenschichten (S. 417), die durch Aufdampfen von metallischem Arsen erhalten wurden, bei der Reflexion sehr starke Abweichungen von den Durchstrahlungswerten im obigen Sinne; offenbar sind diese in der Hauptsache durch einen Einbau von Fremdatomen bedingt. Die Tatsache, daß bei Arsen schon die Durchstrahlungsaufnahmen schwache Schwankungen der Perioden aufweisen und daß bei dünn aufgedampften Arsenschichten ein Einebnen der

68) Aus der Schmelze rasch erstarrtes amorphes *Se* zeigt eine glatte, glänzende, glasartige Oberfläche; vielleicht entstehen beim Verdampfen von *Se* ebenfalls solche vollkommen ebenen Schichten.

noch recht rauhen Oberfläche des Schichtträgers weniger leicht möglich ist als bei dicken Aufdampfschichten, schließt den Fall der Brechung zur Erklärung der beobachteten Abweichungen aus.

Bei den Aufdampfversuchen mit Antimon (S. 419) und Gallium (S. 423) liegen im Falle der Reflexion an dünn aufgedampften Schichten die Verhältnisse ganz ähnlich. So werden auch hier nahezu dieselben Abweichungen zwischen den d-Werten der Durchstrahlung und der Reflexion wie bei Arsen festgestellt; sehr wahrscheinlich sind auch diese durch Fremdatome bzw. durch eine Packungsänderung bedingt.

c) Den Fall eines vergrößerten Atomabstandes bei gleichbleibender Packungsart könnte man bei sehr dünnen Schichten (vgl. Fußnote S. 423, Nr. 49) sowie an der äußersten Oberfläche erwarten. Auf die Atome einer solchen Grenzschicht wirken, im Gegensatz zu den Atomen im Inneren, Kräfte, deren Resultierende gegen das Innere gerichtet ist. Die in der freien Oberfläche liegenden Atome sind also nur von der unteren Seite her der Wirkung von Kräften ausgesetzt. Diese besonderen Verhältnisse an der Grenzschicht machen es wahrscheinlich, daß die Atome an der äußersten Metalloberfläche bei gleichbleibender Anordnung loser gepackt sind als im Inneren und daß sie deshalb größere Abstände voneinander einnehmen als normalerweise im Gitter. Die hier betrachteten Verhältnisse können sich im Streubild lediglich in einer Änderung der Absolutwerte der Perioden bei konstanten Verhältniszahlen d_2/d_1 abzeichnen.

Diesen letzten Fall beobachten wir bei der Reflexion an dick aufgedampften Antimonschichten auf Kollodium als Träger (S. 419) und ganz besonders an elektrolytisch niedergeschlagenem Antimon auf Kupfer oder Nickel als Unterlage (S. 419). Die absolute Konstanz von d_2/d_1 schließt den Fall der Brechung und sehr wahrscheinlich auch den des Einbaues fremder Atome aus; denn nach den Aufdampfversuchen mit $MgNH_4AsO_4$ sollte man bei Antimon für den Fall der Einlagerung von Fremdatomen auch eine Änderung des Verhältniswertes d_2/d_1 erwarten. Unter diesen Umständen müssen wir die besonderen Verhältnisse an der Grenzschicht einer Metalloberfläche mit berücksichtigen. Danach besitzen die Antimonatome in der äußersten Oberfläche bei vermutlich gleicher Packungsart wie im Inneren der Schicht offenbar größere Abstände voneinander als im zugehörigen Raumgitter.

Wie Reflexionsaufnahmen von Goldschichten zeigen, liefern sehr dünn auf Kollodium[69]) aufgedampfte Schichten verbreiterte Interferenzen von kristallinem Gold, deren d-Werte mitunter erheblich von den normalen Werten abweichen. Diesen experimentellen Befund gibt die Fig. 50 besonders gut wieder. Hier handelt es sich um eine Reflexionsaufnahme an einer Goldschicht mit einer Dicke von etwa $2 \cdot 10^{-6}$ cm. Die verbreiterte (111)-Interferenz[70]) tritt in Fig. 50 mit einem etwa 8 Proz. größeren d-Wert auf als die benachbarte scharfe (111)-Interferenz, die von einem größeren Kristalliten der gleichen Aufdampfschicht herrührt. Die Abweichungen der verbreiterten kristallinen Interferenzen dünner Goldschichten auf Kollodium als Träger von den normalen Goldinterferenzen bewegen sich in der gleichen Richtung wie die der dünn aufgedampften amorphen Metallschichten von Arsen, Antimon u. a., nur sind sie bei kristallinem Gold dem Betrage nach wesentlich kleiner. In beiden Fällen wird der Aufbau der Schicht offenbar durch Fremdatome beeinflußt. Zur Erklärung dieses experimentellen Befundes kann man annehmen[71]), daß bei sehr dünnen Aufdampfschichten die Fremdatome des Schichtträgers mit in das Goldgitter eingebaut sind und es aufweiten. Das Streubild solcher Aufdampfschichten wird daher bei planen Oberflächen mit angelagerten Fremdatomen stark durch diese beeinflußt sein; mit wachsender Dicke der Aufdampfschicht wird dieser Einfluß der Fremdatome des Schichtträgers immer geringer.

3. Aufbau dünner Schichten

Die vorangegangenen Untersuchungen legen die folgenden Vorstellungen vom Aufbau dünner Schichten nahe. Wir betrachten zunächst den Aufbau einer Schicht mit dichtester Kugelpackung. Die ersten Metallatome, die beim Verdampfen im Hochvakuum auf die Unterlage auftreffen, schlagen sich vollkommen regellos mit mehr oder weniger großen Abständen voneinander nieder. Erst nach weiterem Aufdampfen bedeckt sich der Schichtträger, wenigstens in submikroskopisch kleinen Bereichen, mit einer zusammenhängenden Metallschicht, bestehend

69) Bei metallischen Unterlagen scheinen solche Abweichungen nicht vorzuliegen.

70) Die verbreiterten Interferenzen anderer Netzebenen zeigen etwa die gleichen Abweichungen.

71) Flächengitterinterferenzen von *Sn* legen die Möglichkeit einer anderen Erklärung nahe. Bei *Sn* wurden Flächengitter erhalten, deren eine Identitätsperiode sich bei absoluter Konstanz der anderen bis zu mehr als 3 Proz. änderte; hier kann die Ursache für die vergrößerte Identitätsperiode lediglich in einem größeren Abstand der *Sn*-Atome im Gitter zu suchen sein. Da an der äußersten Oberfläche ähnliche Verhältnisse vorliegen wie bei sehr dünnen Schichten (Flächengittern), könnten die bei den Reflexionsversuchen an *Au* beobachteten Abweichungen gegebenenfalls auch durch einen vergrößerten Atomabstand verursacht sein. (Vgl. Fußnote S. 423, Nr. 49.)

aus neutralen Atomen; in ihr sind die einzelnen Atome noch recht lose aneinandergelagert und haben zunächst noch einen etwas größeren mittleren Abstand voneinander als im zugehörigen Metallgitter. Beim weiteren Aufdampfen finden die neu hinzutretenden Atome in den Mulden der ersten Schicht ihren Platz. Auf diese Weise lagert sich Schicht auf Schicht übereinander, und dabei bildet sich in kleinsten Bereichen die Atomanordnung der dichtesten Kugelpackung heraus. Die Wärmebewegung der Atome, die mit der Temperatur der Unterlage ansteigt, wird diese gesetzmäßige Anordnung begünstigen. Mit diesem Zustand ist bereits der Ordnungsgrad der amorphen Phase erreicht, denn jedes beliebig herausgegriffene Atom ist im Mittel von 12 nächsten Nachbarn umgeben. Mit größer werdender Schichtdicke nähern sich die Atome bei gleichbleibender Anordnung und erreichen schließlich die normalen Abstandswerte. An der Grenzschicht der Oberfläche werden die Atome dagegen infolge der besonderen Kräfteverhältnisse etwas größere Abstände voneinander einnehmen als im Inneren der Schicht.

Nun sind uns im Laufe der Untersuchungen amorphe Strukturen begegnet, die sich nicht durch eine dichteste Kugelpackung (Zwölferkoordination), sondern durch eine Vierer- bzw. Zweierkoordination (*Sb*, *Se*) beschreiben lassen. Wir müssen deshalb unsere Vorstellungen vom Aufbau amorpher Schichten dahin erweitern, daß die Atomanordnung in der amorphen Phase nicht allein durch die Geometrie der räumlichen Anlagerungsverhältnisse bestimmt wird, sondern vorwiegend durch die Natur des betreffenden Atomes; das Atom selbst bestimmt offenbar die Packungsdichte der Anordnung, d. h. die Zahl seiner nächsten Nachbarn. Bei gegebener Packungsart vollzieht sich der weitere Aufbau der amorphen Schicht in entsprechender Weise wie oben beschrieben.

Je nach der Natur des Metalls genügt schon ein stärkeres Aufdampfen, ein Lagern oder ein Glühprozeß, um den Übergang von der amorphen in die fein- bzw. grobkristalline Struktur zu vollziehen. Bei Elementen wie Antimon, sicherlich auch Arsen und Tellur, die in der festen amorphen Phase eine andere Koordinationszahl besitzen als im kristallinen Zustande, erfolgt die Kristallisation plötzlich und bei ganz bestimmter Umwandlungstemperatur; im Gegensatz hierzu geht bei amorphem Schwefel und glasigem Selen mit gleicher Koordinationszahl in beiden Zuständen die Kristallisation langsam und bei nicht genau definierter Umwandlungstemperatur vor sich. So erfolgt der kristalline Aufbau dünner Schichten beim Niederschlagen aus der Dampfphase stets über die amorphe Schicht [Kramer (88)]. Die beim Aufdampfprozeß auftretenden Zustände sind also:

I. Amorphe Phase,
II. Feinkristalline Struktur,
III. Kristalline Struktur.

Diese drei verschiedenen Zustände werden bei der Elektronen- bzw. Röntgenstreuung durch amorphe (flüssigkeitsähnliche), verbreiterte kristalline und scharfe kristalline Interferenzringe charakterisiert (vgl. Selen: Fig. 26, 27, 28 und Rose-Metall: Fig. 58, 59, 60).

Wenn es beim Aufdampfen von Gold[72]), Silber, Kupfer u. a. nicht gelingt, die amorphe Phase [Suhrmann und Barth (89) und Was (90)] zu beobachten, so müssen wir annehmen, daß hier entweder die Energie des Elektronenstromes unter Umständen bereits ausreicht, um lokal eine Umwandlung der amorphen Struktur hervorzurufen oder daß bei normalen Temperaturen der Übergang der amorphen Phase in die kristalline schon bei so extrem geringen Schichtdicken (zweidimensionale Flüssigkeitsschicht) erfolgt, daß interferenzmäßig ein Streueffekt nicht eintreten kann. Bereits bei sehr geringen Dicken zeigen die Aufdampffolien dieser Elemente, wie die Untersuchungen von Kirchner (5 u. 22), Rüdiger (91) und Krautkrämer (92) beweisen, Kristallhäufchenbildung[73]). Der kristalline Aufbau dieser dünnen Schichten führt also zur Ausbildung einzelner nahezu normaler Raumgitter.

VI. Amorphe Struktur von Legierungen in Durchstrahlung

In den vorhergehenden Untersuchungen haben wir uns ausschließlich mit der amorphen Struktur der Elemente befaßt. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wollen wir uns der Frage zuwenden, ob es gelingt auch von Legierungen, und zwar zunächst von binären Systemen, die amorphe Phase zu erhalten.

72) Durch Widerstandsmessungen an aufgedampften *Au*-Schichten (Dicke $< 5 \cdot 10^{-7}$ cm) bei Zimmertemperatur hat Was (90) die „amorphe" *Au*-Schicht nachgewiesen; ebenso hat Rama Swamy (25) durch Elektronenuntersuchung die amorphe *Au*-Phase festgestellt.

73) Bei flüssigem *Hg* liegen die Verhältnisse vielleicht ganz ähnlich; hier tritt beim Aufdampfen infolge der sehr starken Kohäsionskräfte des *Hg* offenbar Tröpfchenbildung auf. Diese vereinzelt auf dem Schichtträger gelagerten *Hg*-Kügelchen sind von vornherein wahrscheinlich schon so groß, daß sie bei der Elektronenuntersuchung nicht mehr durchstrahlt werden können.

1. System: Arsen-Antimon

Das System Arsen-Antimon schien hierfür besonders geeignet; denn beide Elemente sind chemisch verwandt, haben ein rhomboedrisches Gitter mit der Koordinatenzahl 3 + 3 und bilden eine lückenlose Reihe von Mischkristallen.

Sowohl bei Arsen (Fig. 19) als auch bei Antimon (Fig. 24) konnten amorphe Schichten durch Aufdampfen leicht erhalten werden. Als Ausgangsmaterial diente zur Untersuchung des vorliegenden Systems eine zu gleichen Atomprozenten aus Arsen und Antimon bestehende, selbst erschmolzene Legierung; hiervon wurde ein kleines Stückchen im Hochvakuum vollständig verdampft. Das Streubild einer auf Kollodium niedergeschlagenen Schicht (Fig. 49) ist dem von Arsen (Fig. 19) und Antimon (Fig. 24) sehr ähnlich. Das Verhältnis der Perioden d_2/d_1 ist in allen drei Fällen das gleiche ($d_2/d_1 = 0{,}63$). Aus dem innersten Ring errechnete sich jeweils für die erste Periode:

$$\begin{matrix} As\colon\ d_1 = 2{,}76\ \text{Å} \\ Sb\colon\ d_1 = 3{,}02\ \text{Å} \end{matrix} \qquad \text{Leg.}\colon\ d_1 = 2{,}90\ \text{Å}.$$

Der d_1-Wert der Legierung[74]) liegt zwischen den d_1-Werten der beiden Komponenten. Wegen der Einheitlichkeit und der Schärfe der amorphen Ringe (Fig. 49) liegt hier nicht eine Überlagerung der Streubilder beider Elemente (Fig. 51) vor, sondern es treten neue Interferenzlagen auf. Die Fig. 49 spricht somit für eine gleichmäßige Durchmischung beider Atomarten, die offenbar in statistisch regelloser Weise erfolgt. Die beiden Atomarten gehen also eine gemeinsame flüssigkeitsähnliche Anordnung der Atome ein, deren Packungsart vermutlich die gleiche ist wie bei den reinen Elementen. Die beobachteten Abstände[75]) sind größer als bei Arsen, aber kleiner als bei Antimon. Eine Entmischung beider Atomarten oder ein Übergang in die kristalline Form trat bei einer vierstündigen, im Hochvakuum bei 200° C vorgenommenen Glühbehandlung nicht ein. Amorphes Arsen ist bei dieser Temperatur ebenfalls noch stabil, amorphes Antimon dagegen kristallisiert schon nach kurzem Glühen bei etwa 100° C.

Wurden Arsen und Antimon nacheinander auf die gleiche Folie aufgedampft, so überlagerten sich die Strukturen der beiden Elemente (Fig. 51). Hier sind die Interferenzringe wesentlich breiter als in Fig. 49 und zeigen zum Teil scharf abgesetzte Kanten. Die Schicht bestand somit aus submikroskopisch kleinen Bereichen, die entweder nur von Arsenatomen oder nur von Antimonatomen gebildet wurden.

2. System: Antimon-Selen

Bei dem System Antimon-Selen liegen die Verhältnisse anders. Antimon hat ein rhomboedrisches Gitter mit der Koordinationszahl 3+3, Selen ein hexagonales mit der Koordinationszahl 2. Beide Elemente bilden miteinander die Verbindung Sb_2Se_3.

Sowohl Antimon (Fig. 24) als auch Selen (Fig. 29) lieferten beim Verdampfen die amorphe Phase. Wurden Antimon und Selen zu gleichen Atomprozenten auf eine Kollodiumfolie gleichzeitig aufgedampft[76]), so ergab die Ausmessung:

$$\begin{matrix} Sb\colon\ d_1 = 3{,}02\ \text{Å} \\ Se\colon\ d_1 = 3{,}33\ \text{Å} \end{matrix} \qquad \text{Leg.}\colon\ d_1 = 3{,}13\ \text{Å}.$$

Der d_1-Wert der Legierung liegt wieder zwischen den entsprechenden Werten der Komponenten; das gleiche gilt auch für d_2/d_1:

$$\begin{matrix} Sb\colon\ d_2/d_1 = 0{,}63 \\ Se\colon\ d_2/d_1 = 0{,}54 \end{matrix} \qquad \text{Leg.}\colon\ d_2/d_1 = 0{,}59.$$

Beim gleichzeitigen Aufdampfen von Antimon und Selen stellt sich demnach eine gemeinsame Atomanordnung ein, bei der das Verhältnis d_2/d_1 scheinbar alle Werte von 0,54 bis 0,63 je nach der prozentualen Zusammensetzung der Legierung durchläuft; entsprechendes gilt für die erste Periode. Wurden Antimon und Selen nacheinander aufgedampft, so war anfangs eine deutliche Überlagerung beider Streubilder zu erkennen. Beim Lagern, noch rascher durch vorsichtiges Erwärmen, schien sich eine gleichmäßige Durchmischung beider Komponenten und damit eine gemeinsame Atomanordnung einzustellen.

74) Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei einer Ölmischung, je hälftig bestehend aus Paraffinöl und Ölsäure. Hier wurde erhalten:

Tabelle IX

Untersuchtes Öl	d_1 in Å	d_2/d_1	d_3/d_2
Paraffinöl	5,22	0,42	0,56
Ölsäure	4,51	0,50	0,56
Mittelwert	4,86	0,46	0,56
Ölmischung	4,84	0,46	0,56

Bei der vorliegenden Ölmischung wurden wie oben bei der festen amorphen Legierung tatsächlich die berechneten Mittelwerte beobachtet.

75) Siehe Fußnote 32 auf S. 417.

76) Die Verbindung Sb_2Se_3, die eine etwas andere Zusammensetzung besitzt als die obige, aufgedampfte Legierung, ergab beim Niederschlagen auf Kollodium andere verbreiterte Interferenzen.

3. System: Gallium-Antimon

Das System Gallium-Antimon, dessen Zustandsschaubild im einzelnen noch nicht bekannt ist, lieferte in keinem Falle eine für beide Atomarten gemeinsame amorphe Phase. Wurde zuerst Gallium und dann Antimon aufgedampft, so war eine Überlagerung der amorphen Strukturen der beiden Elemente (Fig. 52) zu beobachten; denn der erste (innerste) und dritte Ring der Fig. 52 gehören dem amorphen Antimon an, und der zweite (mittlere) Ring ist dem flüssigen Gallium zuzuordnen. Nach mehrstündigem Glühen bei 150°C im Hochvakuum ergab sich noch immer das gleiche Streubild, erst beim Erhitzen auf etwa 200°C wurden die scharfen Ringe des Raumgitters ($a_w = 6{,}09$ Å) der Verbindung[77]) *GaSb* (Fig. 53) erhalten. War die Reihenfolge des Aufdampfens umgekehrt oder wurden beide Elemente gleichzeitig aufgedampft, so traten sofort die scharfen Interferenzringe von *GaSb* auf. Gallium und Antimon sind also in der amorphen Phase unmischbar ineinander.

4. System: Gallium-Indium

Das System Gallium-Indium, zwei chemisch verwandte Elemente, verdient besonderes Interesse, zumal Indium in reiner Form beim Aufdampfen keine Tendenz zur Bildung der amorphen Phase zeigt. So waren die aus reinem Indium hergestellten Folien stets kristallin. Die Mischungsverhältnisse der binären kristallinen Legierung sind im einzelnen noch nicht erforscht. Es existieren zwei Reihen von Mischkristallen, dagegen keine Verbindung. Gallium hat ein recht verwickeltes rhombisches Gitter, während Indium tetragonal kristallisiert. Die Zahl der nächsten Nachbarn eines Atoms ist 7 bei Gallium und 12 bei Indium.

Als Aufdampfmaterial diente eine Legierung von 33,0 At.-Proz. *In* und 67,0 At.-Proz. *Ga*; sie ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Nach vollständigem Verdampfen einer geringen Menge dieser Legierung ergab sich ein der Galliumstruktur sehr ähnliches Streubild. Entsprechend dem größeren Raumbedarf der Indiumatome ist $d_1 = 2{,}62$ Å der Legierung größer als $d_1 = 2{,}52$ Å von Gallium, aber kleiner als $d_1 = 2{,}78$ Å von Indium. Unter der Annahme, daß die Änderung von d_1 linear mit der Konzentration jeder Komponente verläuft, errechnet sich für Indium $d_1 = 2{,}82$ Å in guter Übereinstimmung mit $d_1 = 2{,}78$ Å von aufgeschmolzenem, reinem Indium (Gültigkeit der Vegardschen Regel für nichtkristalline Systeme). Beim Hinzudampfen von Indium nahmen die d_1-Werte stetig bis zu einem Maximalwert[78]) ($d_1 = 2{,}68$ A) zu, während beim Hinzudampfen von Gallium umgekehrt eine Verschiebung zu kleineren d_1-Werten erfolgte, bis schließlich $d_1 = 2{,}52$ Å von Gallium nahezu erreicht war. Da bei Gallium und Indium der innerste Flüssigkeitsring besonders scharf und intensiv ist und da die Ringlagen beider Elemente stark verschieden voneinander sind, zeigte das System Gallium-Indium in besonders anschaulicher Weise die starke Verschiebung der amorphen Ringe beim weiteren Einbau von Indium- bzw. Galliumatomen. Das Verhältnis d_2/d_1 war dabei stets das gleiche wie bei Gallium bzw. Indium ($d_2/d_1 \sim 0{,}55$). In allen beobachteten Fällen konnte eine gleichmäßige Durchmischung beider Atomarten festgestellt werden. Beide Elemente gehen also eine gemeinsame flüssigkeitsähnliche Anordnung der Atome ein.

Die hier verwandte Methode des gleichzeitigen Aufdampfens zweier Elemente, z. B. von Arsen und Antimon oder von Gallium und Indium, läßt im Streubild sehr schön erkennen, wie infolge der gemeinsamen amorphen Atomanordnung der d_1-Wert des einen Elementes durch Zunahme der Konzentration des anderen sich stetig ändert, um schließlich in den d_1-Wert des anderen Elementes überzugehen. Dieses Aufdampfverfahren besitzt aber den großen Nachteil, daß man neben der Elektronenbeugungsaufnahme keine weitere Möglichkeit hat, eine sichere Aussage über die prozentuale Zusammensetzung der aufgedampften Schicht zu machen. Wird nämlich bei zu geringer Temperatur aufgedampft, so kann es vorkommen, daß nur eine Komponente wegdampft[79]). Das Streubild der aufgedampften Schicht läßt in einem solchen Falle sofort erkennen, daß der Prozeß des Aufdampfens nicht einwandfrei erfolgt ist. Günstiger ist es, mit der Methode des Aufdampfens die des Aufschmelzens zu verbinden. Auf dem Leuchtschirm kann man den Moment des Aufschmelzens der zu untersuchenden Schicht sehr gut beobachten.

77) Der verbreiterte, schwache Ring zwischen den ersten beiden kristallinen Interferenzen der Fig. 53 rührt von überschüssigem, flüssigem *Ga* her.

78) Bei zu großem Gehalt an *In* war nur noch die Struktur des *In*-Gitters zu beobachten; solche Folien zeigten nach Erhitzen auf 200° C im Hochvakuum und nachfolgender Abkühlung bis auf Zimmertemperatur mitunter noch die Flüssigkeitsstruktur der Legierung, allerdings mit $d_1 > 2{,}68$ Å.

79) Bei der Herstellung dünner Schichten von Legierungen mit zwei oder mehr Komponenten geht man am besten von der betreffenden Legierung selbst aus; dabei hat man eine kleine Probe der Legierung restlos zu verdampfen. Beim Aufdampfen steigert man den Heizstrom nicht wie üblich langsam, sondern arbeitet beim Einschalten gleich mit maximaler Stromstärke. Auf diese Weise erreicht man ein gleichzeitiges Verdampfen aller Komponenten. Im allgemeinen zeigten die aufgedampften Schichten die Zusammensetzung des Ausgangsmaterials.

Aus der mit Hilfe eines Thermoelementes gemessenen Schmelztemperatur der Folie und dem Zustandsdiagramm der Legierung erhält man sofort die prozentuale Zusammensetzung der aufgedampften Schicht. So wurden die Versuche in dieser Richtung zunächst auf die binären Systeme: *Sn-Bi*, *Sn-Pb*, *Pb-Bi* (Eutektika), dann auf das ternäre System: *Sn-Bi-Pb* (Rose-Metall) und schließlich auf das quaternäre System: *Sn-Bi-Pb-Çd* (Lipowitz-Metall) ausgedehnt; diese Legierungen schmelzen bei ziemlich niedrigen Temperaturen.

5. System: *Sn-Bi*

Das System Zinn-Wismut zeigt im festen Zustande keine lückenlose Mischkristallbildung. Im Wismutgitter können bis zu 19,0 Gew.-Proz. Zinn aufgenommen werden, während die Löslichkeit von Wismut im Zinngitter sehr gering ist. Bei 42,0 Gew.-Proz. Zinn liegt ein Eutektikum vor.

Dieses Eutektikum erwies sich infolge seines niedrigen Schmelzpunktes (139° C) für die Aufschmelzversuche als besonders geeignet; auch waren beide Elemente schon früher im aufgeschmolzenen Zustande untersucht worden. Ein kleines Stückchen dieser Legierung, aus 56,0 At.-Proz. *Sn* und 44,0 At.-Proz. *Bi* bestehend, wurde vollständig auf Steinsalz aufgedampft. Nach Ablösen der Aufdampfschicht von der Unterlage ergab die Elektronenuntersuchung die Fig. 54; sie zeigt eine Überlagerung der Interferenzen des Zinn- und des Wismutgitters. Hier fehlen infolge der besonderen Orientierung der Kristallite einige zum Zinn- bzw. Wismutgitter gehörige Ringe. Ein langsames Erwärmen der dünnen Metallschicht im Elektronenrohr war zunächst ohne Einfluß auf das Aussehen des Beugungsbildes. Beim Erreichen der Schmelztemperatur[80]) trat plötzlich das Flüssigkeitsdiagramm des Eutektikums[81]) (Fig. 55) auf und zwar, wie Beugungsaufnahmen und Mikrophotographien der Aufdampffolie vor und nach dem Aufschmelzprozeß zeigen, zunächst nur in der Mitte des Loches, über dem die Folie freihängend angebracht war. Mit stärkerem Erhitzen bis zu einer Endtemperatur von etwa 150° C erweiterten sich die amorphen Bereiche zentrisch immer mehr, bis schließlich nur noch eine kleine, schmale Partie um den Lochrand die kristalline Struktur des Ausgangszustandes zeigte; infolge der schlechten Wärmeleitfähigkeit schmolzen also die zentralen Gebiete der Folie früher auf als die Randgebiete. Beim Abkühlen auf Zimmertemperatur kristallisierte die aufgeschmolzene Legierung rasch, und dabei wurden fremde, nicht zum Zinn- bzw. Wismutgitter gehörige Ringe im allgemeinen nicht beobachtet. Ein wiederholtes Erhitzen der Aufdampffolie bis über die Schmelztemperatur ergab stets die amorphe Struktur (Fig. 55) mit den Perioden:

$$d_1 = 2{,}90\ \text{A} \qquad d_2/d_1 = 0{,}53 \qquad d_3/d_2 = 0{,}69.$$

Der d_1-Wert des innersten Ringes liegt auch hier wie bei den festen amorphen Legierungen zwischen den d_1-Werten der Komponenten. In Fig. 55a ist die Photometerkurve der Fig. 55 wiedergegeben. Die Schärfe des ersten Maximums schließt den Fall einer Überlagerung beider Strukturen aus und spricht damit für eine gemeinsame Atomanordnung der beiden Elemente. In Fig. 56 besitzt die aufgedampfte Schicht nicht ganz dieselbe Zusammensetzung wie das Ausgangsmaterial (Eutek.: $Sn + Bi$), so daß sich bei der eutektischen Temperatur noch primäre Wismutkristalle in der Schmelze vorfanden.

Wie die Fig. 54 und 55 zeigen, hat hier tatsächlich eine Zustandsänderung im Sinne kristallin→ amorph stattgefunden. Der Übergang aus dem kristallinen in den flüssigen Zustand erfolgt plötzlich, so daß die Folie bei sehr gutem Vakuum zusammenbricht. Bei weniger gutem Vakuum wurde eine schwache Oxydation an der äußersten Oberfläche beobachtet. Das hierbei entstehende, offenbar ebenfalls amorphe Oxyd ($d_1 \approx 3{,}05$ A) verhindert durch seine Stützwirkung ein Zusammenbrechen der Folie. So ist es angezeigt, die Aufdampfschicht nicht zu dünn zu wählen, um den Einfluß eines eventuell vorhandenen Oxydes auf das Streubild möglichst gering zu halten.

Zur Prüfung der Abhängigkeit des d-Wertes der ersten Periode von der Konzentration der Legierung bei dem System *Sn-Bi* wurde eine ganze Reihe von Folien der verschiedensten Zusammensetzungen [Glocker und Richter (94)] im Elektronenrohr aufgeschmolzen und durchstrahlt. Die Auswertung dieser Aufnahmen erfolgte photometrisch und mit Hilfe eines Komparators. Für das System *Sn-Bi* ergab sich dabei der in Fig. 57 wiedergegebene stetige Gang von d_1, der Periode des innersten und stärksten Flüssigkeitsringes, mit der Konzentration der Legierung. Die von Vegard für die Mischkristallbildung im festen Zustande angegebene Additivitätsregel kann demnach formal auch auf Atomanordnungen im flüssigen Zustand übertragen werden.

80) Hier war das Aufschmelzen der Folie tatsächlich bei 139° C zu beobachten, d. h. die aufgedampfte Schicht entsprach in ihrer Zusammensetzung der des Aufdampfmaterials.

81) Vgl. die Arbeit von Danilow und Radtschenko (93) über Röntgenuntersuchungen an flüssigen Legierungen mit eutektischer Zusammensetzung.

Die Fig. 54 läßt eine weitere Interferenzerscheinung erkennen, auf die hier noch kurz eingegangen sei. Die 12 Einkristallreflexe auf dem (220)-Ring des Wismutgitters (kubisch gedeutet) zeigen, daß beim Aufdampfen von Wismut auf Steinsalz zwei bevorzugte Lagen der (111)-Ebene parallel zur Steinsalzoberfläche auftreten. Wie man aus der Fig. 54 weiter ersieht, sind diese Einkristallreflexe Mittelpunkte von Interferenzkreisen, die jeweils durch den Nullpunkt und die übernächsten Einkristallreflexe des (220)-Ringes hindurchgehen. Hier handelt es sich offenbar um eine Interferenzerscheinung einer heterogenen Elektronenstrahlung an tautozonalen Ebenen mit der [111]-Richtung des Wismutgitters als Zonenachse. Infolge der Kleinheit der benützten Wellenlänge bzw. der Beugungswinkel ϑ schneidet der senkrecht zum Primärstrahl gestellte Film den Interferenzkegel mit dem Öffnungswinkel 2ϑ und der Zonenachse als Kegelachse nicht in Ellipsen, sondern praktisch in Kreisen. Weiter ist aus der Geschlossenheit der Interferenzkreise zu folgern, daß hier nicht ein einzelner Einkristall vorliegt, sondern viele einzelne Wismutkristalle mit gleicher und stets gleich gerichteter Zonenachse, aber mit beliebiger Verdrehung der einzelnen Kriställchen gegeneinander um die Zonenachse. Diese Interferenzkreise stellen offenbar ein Analogon zu der ellipsenähnlichen Anordnung der Röntgenreflexe auf einer Laue-Aufnahme dar.

6. System: *Sn-Pb*

Das Eutektikum *Sn-Pb* besteht zu 74,0 At.-Proz. aus *Sn* und zu 26,0 At.-Proz. aus *Pb*; es schmilzt bei 183° C. Ein Stückchen dieser Legierung wurde auf Steinsalz oder Kollodium aufgedampft und aufgeschmolzen. Die Beugungsaufnahmen lieferten für die gemeinsame Atomanordnung:

$$d_1 = 2{,}85\ \text{Å} \qquad d_2/d_1 = 0{,}54 \qquad d_3/d_2 = 0{,}68.$$

Beim Abkühlen waren die scharfen Interferenzringe des Ausgangsmaterials (zinnreiche Bleikristalle und fast reine Zinnkristalle) wieder zu beobachten.

7. System: *Pb-Bi*

Das Eutektikum *Pb-Bi* besteht aus 44 At.-Proz. *Pb* und 56 At.-Proz. *Bi*; es schmilzt bei 125° C. Dünne Schichten dieser Legierung ergaben nach dem Aufschmelzen die Werte:

$$d_1 = 2{,}98\ \text{Å} \qquad d_2/d_1 = 0{,}54.$$

Beim Abkühlen erstarrte das Eutektikum zu einem kristallinen Gefüge, bestehend wie das Ausgangsmaterial aus wismutreichen Bleikristallen und fast reinen Wismutkristallen.

8. System: *Sn-Bi-Pb* (Rose-Metall)

Rose-Metall besteht aus 36,8 At.-Proz. *Sn*, 42,0 At.-Proz. *Bi* und 21,2 At.-Proz. *Pb*; es schmilzt bei 94° C. Die Aufdampfversuche lieferten die kristalline bzw. die feinkristalline Struktur (Fig. 58 bzw. 59) und die Aufschmelzversuche die amorphe Phase (Fig. 60) der Legierung mit den Werten:

$$d_1 = 2{,}91\ \text{Å} \qquad d_2/d_1 = 0{,}54 \qquad d_3/d_2 = 0{,}66.$$

Hier gelang es nicht, das Aufschmelzen der aufgedampften Schichten bei 94° C zu erreichen. Bei allen untersuchten Folien lag die Schmelztemperatur bei etwa 110° C; vermutlich besaßen die aufgedampften Schichten nicht ganz die gleiche Zusammensetzung wie das Ausgangsmaterial. Ein Vergleich der Fig. 59 mit Fig. 58 zeigt, wie die verbreiterten Interferenzen der Fig. 59 durch ein Zusammenfließen der kristallinen Ringe von Fig. 58 entstehen; weiter läßt ein Vergleich der Fig. 59 und 60 deutlich erkennen, daß der innerste Flüssigkeitsring des aufgeschmolzenen ternären Systems (Fig. 60) wesentlich schärfer ist als die verbreiterten kristallinen Interferenzen von Fig. 59.

9. System: *Sn-Bi-Pb-Cd* (Lipowitz-Metall)

Lipowitz-Metall besteht aus 18,6 At.-Proz. *Sn*, 40,0 At.-Proz. *Bi*, 21,6 At.-Proz. *Pb* und 19,8 At.-Proz. *Cd*; es schmilzt bereits bei 60° C. Für die aufgeschmolzene Phase dieses quaternären Eutektikums wurde erhalten:

$$d_1 = 2{,}94\ \text{Å} \qquad d_2/d_1 = 0{,}54 \qquad d_3/d_2 = 0{,}66.$$

Hier trat das Aufschmelzen der dünnen Folien erst bei etwa 100° C ein. Dabei dampfte das Kadmium heraus, was sich im Streubild sowohl im vergrößerten d_1-Wert der aufgeschmolzenen Legierung als auch im Fehlen der kristallinen Kadmiuminterferenzen beim Abkühlen bemerkbar machte.

VII. Allgemeine Gesetzmäßigkeiten amorpher Legierungen

Nach den vorangegangenen Untersuchungen stimmt der Schmelzpunkt dünn aufgedampfter Schichten von Metallegierungen mit dem des Ausgangsmaterials überein; weiter zeigen dünne Metallfolien mit übereutektischer Zusammensetzung bei der Temperatur des Eutektikums die

Struktur der eutektischen Schmelze neben primären Kristallen (Fig. 56). Die Gesetzmäßigkeiten der Legierungen, insbesondere das Zustandsdiagramm, scheinen demnach unverändert auch für dünne Schichten von Legierungen zu gelten. Bei nichtkristallinen Systemen beobachten wir zwei verschiedene Arten von Streubildern:

1. Ein Auftreten neuer Interferenzen im Falle der Mischbarkeit.
2. Eine Überlagerung der Interferenzen der einzelnen Komponenten im Falle der Unmischbarkeit (*Ga-Sb*).

Von besonderem Interesse ist der Fall der Lösung der Komponenten ineinander. Hier erhalten wir sowohl für die feste amorphe als auch für die aufgeschmolzene Legierung eine gemeinsame Anordnung der verschiedenen Atomarten und damit eine gleichmäßige Durchmischung der Komponenten und zwar auch dann, wenn die einzelnen Elemente im kristallinen Zustand ein mechanisches Gemenge (Eutektikum) bilden. In diesem Falle liefern die amorphen Schichten von Legierungen mit zwei und mehr Komponenten nur ein einziges Flüssigkeitsdiagramm (Fig. 49, 55 und 60). Als wichtigstes Ergebnis stellten wir die Gültigkeit der Vegardschen Regel für nichtkristalline Systeme fest (vgl. die Systeme: *As-Sb*, *Sb-Se* und *Ga-In*). Zur genaueren Bestätigung dieses experimentellen Befundes sind in Tab. X die beobachteten und die nach der Vegardschen Regel berechneten d_1-Werte der aufgeschmolzenen Legierungen zusammengestellt.

Tabelle X

Legierung	$(d_{1\,\mathrm{exp.}})$ in Å	d_2/d_1	d_3/d_2	$(d_{1\,\mathrm{berech.}})$ in Å
Eutektikum *Sn-Bi*	2,90	0,53	0,69	2,90
Eutektikum *Sn-Pb*	2,85	0,54	0,68	2,84
Eutektikum *Pb-Bi*	2,98	0,54	—	2,96
Rose-Metall	2,91	0,54	0,66	2,92
Lipowitz-Metall	2,94	0,54	0,66	2,85

Die d_1-Werte der untersuchten Legierungen liegen tatsächlich zwischen den äußersten d_1-Werten[82]) ihrer Komponenten, d. h. zwischen $d_1 = 2{,}48$ Å [Kadmium[83])] und $d_1 = 3{,}01$ Å [Wismut]. Berechnet man den Wert der ersten Periode für die gemeinsame Atomanordnung der Legierungen lediglich auf Grund der Annahme, daß die Änderung von d_1 linear mit der Konzentration jeder Komponente erfolgt, also ohne Berücksichtigung der Packungsdichte der verschiedenen Atomarten, so wurden die Werte der letzten Spalte in Tab. X erhalten. Die Übereinstimmung der experimentell beobachteten (erste Spalte der Tab. X) mit den berechneten Werten ist recht gut. Der Wert von d_1 wird demnach im wesentlichen durch den Raumbedarf des freien Atoms bestimmt; ein Einfluß der Packungsdichte kann somit nur von untergeordneter Bedeutung sein (vgl. V_1).

82) Nach Sauerwald und Teske (77) liefern Legierungen mit vermutlich intermetallischen Verbindungen „längere" Perioden als die reinen Komponenten.

83) Hierbei wurde für jede Komponente der d_1-Wert eingesetzt, wie ihn die Elektronenuntersuchung liefert; da d_1 für *Cd* nicht vorliegt, wurde der entsprechende Röntgenwert $d_1 = 2{,}48$ Å benutzt.

VIII. Rück- und Ausblick

Im Laufe dieser Untersuchungen wurden amorphe Schichten nach ganz verschiedenen Methoden hergestellt. Bei Antimon beispielsweise führte das Verfahren des Aufdampfens, der Kathodenzerstäubung und der Elektrolyse zu elementarem, amorphem Antimon. In allen Fällen ergab sich stets dieselbe flüssigkeitsähnliche Struktur mit den gleichen d_1-Werten und Verhältniszahlen. Ähnliches gilt auch für Selen; hier lieferte die Methode des Aufdampfens, des Abschreckens der Schmelze und der chemischen Fällung die gleiche amorphe Struktur. So ist die amorphe Phase als eine bestimmte Zustandsform nicht an eine spezielle Herstellungsart gebunden; sie ist eine anormale Modifikation aller Elemente. Die amorphe Phase unterscheidet sich in ihren physikalischen wie auch chemischen Eigenschaften von dem kristallinen Zustand mitunter ganz erheblich; ihre Existenz wird durch das Vorhandensein von Fremdatomen (Gasen) stark begünstigt, vielleicht gar erst durch sie ermöglicht.

Da die amorphe Struktur allgemeine Gültigkeit beanspruchen darf, ist es recht verwunderlich, daß ihre Existenz so lange umstritten war und der Forschung verborgen geblieben ist. Der Hauptgrund hierfür liegt wohl darin, daß bei normalen Temperaturen bisher nur die fünf Elemente[84]) Schwefel, Selen, Antimon, Tellur und Arsen die amorphe Phase in größerer, auch für die Röntgenuntersuchung hinreichender Menge liefern, allerdings erst bei entsprechender Vorbehandlung. Bei Schwefel und Selen ist röntgenographisch am ehesten der Flüssigkeitscharakter der rasch erstarrten Schmelze erkannt worden, beim explosiblen Antimon, Tellur und Arsen dagegen ist deren amorphe Natur auch der Röntgenforschung bis vor kurzem verborgen geblieben.

84) Abgesehen von den Verbindungen SiO_2 und B_2O_3.

Erst eingehende Untersuchungen haben hier nach Überwindung der experimentellen Schwierigkeiten volle Klarheit gebracht. Mit Röntgenstrahlen läßt sich somit nur in ganz wenigen Fällen die amorphe Phase feststellen, bei der Elektronenuntersuchung dagegen sind die Voraussetzungen für den Nachweis amorpher Schichten weit leichter zu erfüllen, doch ist hier eine einwandfreie Deutung der Aufnahmen nicht immer leicht.

So beschränkt sich also die Erforschung der amorphen Strukturen mittels Röntgenstrahlen zur Zeit noch auf obige fünf Elemente. Die Untersuchung mittels Elektronenstrahlen führte hier einen wesentlichen Schritt weiter; sie berührte neben der amorphen Polierschicht erstmalig beim aufgedampften Antimon die Frage der amorphen Struktur. Die Natur der aufgedampften Antimonschichten darf heute im Verein mit den Ergebnissen der Röntgenforschung am explosiblen Antimon als völlig geklärt angesehen werden. Gerade im Falle des Antimons hat die Elektronenuntersuchung ihre Brauchbarkeit für die Erforschung amorpher Strukturen erbracht, So wurde im Laufe dieser Arbeit an einer ganzen Reihe von Elementen deren amorphe Struktur mittels Elektronenstrahlen nachgewiesen. Hierbei ergab sich: Die Metalloide wie Bor, Phosphor, Schwefel, Arsen u. a. zeigen beim Aufdampfen besonders leicht den amorphen Charakter, die Übergangsmetalle, z. B. Tellur, Thallium, Blei, Zinn u. a., bereiten bei der Herstellung amorpher Schichten gewisse Schwierigkeiten, während sich die Metalle[85]) mit guter Leitfähigkeit wie Gold, Silber, Kupfer u. a. [Gen, Zellmanoff und Schalnikoff (95)], unter normalen Bedingungen überhaupt nicht in die amorphe Phase überführen lassen. Genau umgekehrt liegen die Verhältnisse bei der Herstellung der entsprechenden kristallinen Schichten. So liefern die Metalloide beim Aufdampfen im allgemeinen in noch recht dicken Schichten die amorphe Phase; ihre Überführung in den kristallinen Zustand kann bisweilen erst durch eine Glühbehandlung erreicht werden. Bei den Übergangsmetallen wird die amorphe Phase nur in extrem dünnen Aufdampfschichten erhalten, ein verstärktes Aufdampfen führt hier bereits zur kristallinen Struktur; bei den Metallen mit guter Leitfähigkeit wird ausschließlich der kristalline Zustand beobachtet. Die amorphe Phase ist sicherlich eine besondere Zustandsform aller Elemente; die Bedingungen, unter denen sie erhalten werden kann, ändern sich mit dem allgemeinen Charakter des Elements.

85) Offenbar sind für diese Metalle bei normalen Temperaturen die Voraussetzungen für die Existenz ihrer amorphen Phasen nicht erfüllt [Kramer (88)].

Als wesentliches Kennzeichen eines amorphen Streubildes haben wir das Auftreten von zwei bis drei Interferenzringen kennengelernt; dabei ist der innerste Ring der weitaus schärfste und intensivste, seine Lage stimmt im allgemeinen nahezu überein mit der der ersten bzw. der stärksten Interferenz des zugehörigen Raumgitters. An Hand eines solchen Streubildes wird man in der Mehrzahl der Fälle nicht ohne weiteres entscheiden können, ob die zugehörige Struktur amorph oder feinkristallin ist. Für das Vorliegen einer amorphen Phase ist deren Überführung in die zugehörige kristalline Struktur der beste Beweis, allerdings auch nur dann, wenn die Ringlagen der amorphen Phase noch meßbar verschieden sind von denen der feinkristallinen Interferenzen des zugehörigen Raumgitters; anderenfalls müssen andere Kriterien (Umwandlungstemperatur der amorphen Struktur, gegenseitige Lage und Intensitätsverteilung der amorphen Ringe) herangezogen werden. Bei Röntgenaufnahmen wird als Kriterium für einen amorphen Stoff der starke Abfall der Schwärzung bei kleinen Streuwinkeln ($\vartheta \to 0$) mit gutem Erfolg angewandt [Zernike und Prins (74) und Debye (75)]. Dieses Kriterium läßt sich jedoch nicht auf die Elektronenstreubilder anwenden, da hier die elastische Streuung der ziemlich steil abfallenden kontinuierlichen Untergrundschwärzung[86]) der Vielfachstreuung überlagert ist. Dieser Anteil der Gesamtstreuung zeichnet sich auf allen Aufnahmen, ganz besonders auch auf den Ölaufnahmen, ab. Da die unelastische Streuung nicht auszuschalten ist, bietet die Wiedergabe einer Photometerkurve von nichtkristallinen Elektronenstreubildern keine wesentlichen Vorteile. Ferner sind Elektronenbeugungsaufnahmen von amorphen Stoffen für eine quantitative Auswertung mittels Fourieranalyse weniger geeignet, da hier neben der Vielfachstreuung der steile Abfall des Atomformfaktors sehr stört; allerdings ist es in letzter Zeit durch die verbesserte Aufnahmetechnik [Sektorkopierverfahren von Trendelenburg (96) und Sektorverfahren von P. P. Debye (97), vgl. auch P. Debye (98] möglich geworden, den Einfluß des Atomformfaktors zu eliminieren[87]).

Es ist naheliegend, die an aufgedampften amorphen Schichten erhaltenen Ergebnisse, besonders die der Reflexion, auf polierte Metalloberflächen zu übertragen. Danach müßte das

86) Die starken Schwärzungen um den Nullpunkt durch den Primärstrahl wirken sich hierbei ebenfalls sehr störend aus. Eine eventuell auftretende Röntgenstreuung dürfte bei den verwandten dünnen Schichten sehr gering sein.

87) Eine Kombination beider Verfahren schlägt Kast (99) vor.

Streubild einer polierten amorphen Metalloberfläche [Glocker (100)] von etwa gleichem Rauhigkeitsgrad wie die Aufdampfschichten drei noch recht scharfe Flüssigkeitsringe von entsprechender Intensitätsfolge liefern. Die beobachteten *d*-Werte sollten auch hier gewisse Schwankungen zeigen und dies um so mehr, als man den Vorgang des Polierens nicht in dem Maße in der Hand hat wie gerade den des Aufdampfens im Hochvakuum.

Da die Bildung kristalliner Strukturen aus den aufgedampften amorphen Schichten durch die Gegenwart metallischer Unterlagen wie Kupfer, Messing u. a. stark begünstigt wird, müssen wir annehmen, daß eine rein metallische amorphe Oberflächenschicht, wie sie unter Umständen durch Polieren entstehen kann, beim Lagern weniger beständig ist. Solche amorphe Oberflächenschichten sollten sich beim Lagern langsam, rascher jedoch beim Glühen, wieder in den kristallinen Ausgangszustand des Schichtträgers zurückverwandeln; Einschlüsse von Fremdatomen, vor allem Gasatomen, wirken sich hierbei offenbar hemmend auf den Kristallisationsvorgang aus. Abschließend läßt sich sagen, daß durch die Ergebnisse dieser Elektronenuntersuchungen die Existenz einer flüssigkeitsähnlichen Oberflächenschicht beim Polierprozeß nahegelegt wird.

Zusammenfassung

Zur Herstellung amorpher Schichten dient die Methode des Aufdampfens, der Elektrolyse, des Ätzens, der chemischen Fällung und des Aufschmelzens. Mittels Elektronenstrahlen werden erstmalig wirkliche Flüssigkeiten wie Öle und aufgeschmolzene Metalle durchstrahlt. Bei fünfzehn Elementen wird in dünnen Schichten (Durchstrahlung) die Existenz einer amorphen Phase nachgewiesen; an fünf Elementen kann im festen Zustande auch röntgenographisch ihre amorphe Struktur beobachtet werden. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse stimmen mit dem Elektronenbefund sehr gut überein.

Die bei den Reflexionsaufnahmen gemessenen Elektronenwerte für die Perioden sind u. U. wesentlich größer als die, welche man bei der Durchstrahlung des gleichen Präparates erhält. Diese Unterschiede können durch Brechung, durch Einlagerung von Fremdatomen oder durch einen größeren Atomabstand verursacht sein.

Die Werte der Perioden sind bei den Elektronenuntersuchungen fester amorpher und aufgeschmolzener Elemente genau dieselben wie bei den entsprechenden Röntgenbestimmungen des flüssigen Zustandes. Diese Übereinstimmung liefert einen weiteren Beweis für die flüssigkeitsähnliche Anordnung der Atome in dünnen Schichten. Der Wert der ersten Periode der Elektronenstreubilder von festen amorphen und von aufgeschmolzenen Elementen zeigt hinsichtlich der Abhängigkeit von der Ordnungszahl somit die gleiche Gesetzmäßigkeit wie die Röntgenbestimmungen an festen amorphen und flüssigen Elementen.

Durch gleichzeitiges Aufdampfen zweier Elemente oder durch Aufschmelzen dünner Folien von Metallegierungen, bestehend aus zwei und mehr Komponenten, können amorphe Atomanordnungen erreicht werden, die eine auch in kleinsten Bereichen gleichmäßige Durchmischung der verschiedenen Atomarten, abgesehen von dem System *Ga-Sb*, ergeben.

Herrn Professor Dr. R. Glocker danke ich herzlichst für die Anregung und sein förderndes Interesse an dieser Arbeit; ebenso gilt mein aufrichtigster Dank Herrn Werkmeister E. Niebel für seine Unterstützung bei dem Bau und der Inbetriebsetzung der Apparaturen.

Literaturverzeichnis

1) G. P. Thomson, Proc. Roy. Soc. (A) **128**, 649, 1930; **133**, 1, 1931.
2) R. C. French, Nature **129**, 169, 1932; Proc. Roy. Soc. (A) **140**, 637, 1933.
3) H. Raether, Zeitschr. f. Phys. **86**, 82, 1933.
4) G. Beilby, Aggregation and Flow of Solids, London 1921.
5) F. Kirchner, Erg. d. exakten Naturwiss. **11**, 112, 1932; Nature **129**, 545, 1932; Trans. Far. Soc. **31**, 1114, 1935; Ann. d. Phys. (5) **28**, 21, 1937.
6) G. P. Thomson, Phil. Mag. **18**, 640, 1934; Trans. Faraday Soc. **31**, 1116, 1935.
7) J. T. Burwell, Journ. chem. Phys. **6**, 749, 1938.
8) L. H. Germer, Phys. Rev. **49**, 163, 1936.
9) L. H. Germer, Phys. Rev. **43**, 724, 1933; **44**, 1012, 1933.
10) H. Miwa, Sc. Rep. Tohoku Imp. Univ. **24**, 222, 1935.
11) I. A. Darbyshire und K. N. Dixit, Phil. Mag. **16**, 961, 1937.
12) S. Dobinski, Nature **138**, 31, 1936; Phil. Mag. **23**, 397, 1937.
13) E. Plessing, Physik. Zeitschr. **39**, 618, 1938; Zeitschr. f. Phys. **113**, 36, 1939.
14) M. L. Fuller, Metals Technol. **5**, Nr. 6, 1938.
15) W. Cochrane, Proc. Roy. Soc. (A) **166**, 228, 1938.
16) H. G. Hopkins, Trans. Faraday Soc. **31**, 1095, 1935.
17) C. S. Lees, Trans. Faraday Soc. **31**, 1102, 1935.
18) G. L. Bailey, S. Fordham und J. T. Tyson, Proc. Phys. Soc. **50**, 63, 1938.
19) C. A. Murison, Phil. Mag. **17**, 201, 1934.
20) J. A. Prins, Zeitschr. f. Phys. **56**, 639, 1929.
21) J. J. Trillat, Zeitschr. f. Phys. **64**, 198, 1930.

22) F. Kirchner, Zeitschr. f. Phys. **76**, 589, 1932.
23) R. Glocker und H. Hendus, Zeitschr. f. Elektrochem. **48**, 331, 1942.
24) J. A. Prins, Nature **131**, 760, 1933; **136**, 299, 1935; Verh. Nederlands Nat. Gen. Congres **25**, 115, 1935.
25) S. Rama Swamy, Proc. Ind. Acad. (A) **1**, 347, 1934; **4**, 656, 1936.
26) L. R. Maxwell, Phys. Rev. **44**, 73, 1933.
27) J. R. Katz und J. Selman, Zeitschr. f. Phys. **46**, 395, 1927/28.
28) J. R. Katz, Zeitschr. f. Phys. **45**, 101, 1927.
29) H. Menke, Physik. Zeitschr. **33**, 593, 1932.
30) P. Debye und H. Menke, Erg. d. techn. Röntgenkunde, Bd. II, S. 1, 1931.
31) J. A. Prins, Naturwiss. **19**, 435, 1931.
32) W. Papsdorf, Ann. d. Phys. (5) **28**, 562, 1937.
33) G. P. Thomson und A. Reid, Nature **119**, 890, 1927.
34) F. Kirchner, Naturwiss. **18**, 706, 1930; **19**, 463, 1931; vgl. auch Ergebn. d. exakten Naturwiss. **11**, 71 und 96, 1932.
35) J. Garrido und J. Hengstenberg, Zeitschr. f. Krist. **82**, 477, 1932.
36) E. Taylor-Jones, Phil. Mag. **16**, 793 und 953, 1933.
37) B. E. Warren, H. Krutter und O. Morningstar, Journ. Amer. Ceram. Soc. **19**, 202, 1939.
38) J. T. Randall, H. P. Rooksby und B. S. Cooper, Zeitschr. f. Krist. **75**, 196, 1930.
39) B. E. Warren, Zeitschr. f. Krist. **86**, 349, 1933.
40) O. E. Radczewski und H. Richter, Kolloid-Zeitschr. (1) **96**, 1, 1941.
41) G. Natta und L. Passerini, Nature **125** 707, 1934.
42) S. v. Olshausen, Zeitschr. f. Krist. **61**, 463, 1924/25.
43) R. Hultgren, N. S. Gingrich und B. E. Warren, Journ. Chem. Phys. **3**, 351, 1935.
44) C. D. Thomas und N. S. Gingrich, Journ. Chem. Phys. **6**, 659, 1938.
45) L. R. Maxwell, V. M. Mosley und St. B. Hendricks, Journ. Chem. Phys. **3**, 699, 1935.
46) U. Hofmann und D. Wilm, Zeitschr. f. phys. Chem. **18**, 401, 1932; Zeitschr. f. Elektrochemie **42**, 504, 1936.
47) F. Trendelenburg, Zeitschr. f. techn. Phys. **14**, 489, 1933; Naturwiss. **21**, 173, 1933.
48) B. E. Warren, Journ. Chem. Phys. **2**, 551, 1934; Phys. Rev. (2) **45**, 765, 1934.
49) B. E. Warren und J. T. Burwell, Journ. Chem. Phys. **3**, 6, 1935.
50) J. D. Howe und K. Lark-Horowitz, Phys. Rev. **51**, 380, 1937.
51) S. R. Das, Science and Culture **1**, 784, 1936; **2**, 108, 1936; Ind. Journ. Phys. **12**, 163, 1938.
52) N. S. Gingrich, Journ. Chem. Phys. **8**, 29, 1940.
53) J. J. Trillat und S. Oketani, Zeitschr. f. Krist. **98**, 334, 1937.
54) P. M. Harris, E. Mack und J. R. und F. C. Blake, Journ. Amer. Chem. Soc. **50**, 1583, 1928.
55) A. J. Bradley, Phil. Mag. **47**, 657, 1924.
55*) G. J. Finch, A. G. Quarrell und H. Wilmann, Trans. Faraday Soc. **31**, 1051, 1935.
56) W. E. McCormick und W. P. Davey, Bull. Americ. Phys. Soc. (7) **9**, 13, 1934.
56*) H. Stöhr, Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chemie **242**, 138, 1939.
57) R. Suhrmann und W. Berndt, Zeitschr. f. Phys. **115**, 17, 1940.
58) H. Hendus, Zeitschr. f. Phys. **119**, 265, 1942.
59) J. A. Prins und H. Petersen, Physica **3**, 147, 1936.
60) H. Boersch, Zeitschr. f. Phys. **119**, 154, 1942.
61) H. Zahn und J. Kramer, Naturwiss. **20**, 792, 1929; Zeitschr. f. Phys. **86**, 413, 1933.
62) R. Suhrmann und W. Berndt, Physik. Zeitschr. **37**, 146, 1936; Naturwiss. **28**, 457, 1937.
63) A. Schulze, Metallwirtsch. **17**, 1243, 1938.
64) G. Haß, Naturwiss. **25**, 232, 1937; Ann. d. Phys. (5) **31**, 245, 1938.
65) J. Böhm, Zeitschr. f. anorg. Chem. **149**, 217, 1925.
66) H. v. Steinwehr und A. Schulze, Zeitschr. f. Phys. **63**, 815, 1930.
67) C. W. Stillwell und L. F. Audrieth, Journ. Amer. Chem. Soc. **54**, 472, 1932.
68) G. Briegleb, Zeitschr. f. phys. Chem. **144**, 321, 1929.
69) K. Tanaka, Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ. **17**, 59, 1934.
70) K. Lark-Horovitz und E. P. Miller, Phys. Rev. **51**, 380, 1937
71) J. A. Prins und W. Dekeyser, Physica **4**, 900, 1937.
72) H. Remy, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 1, S. 658, 1940.
73) A. J. Bradley, Phil. Mag. **48**, 477, 1924.
74) F. Zernike und J. A. Prins, Zeitschr. f. Phys. **41**, 184, 1927.
75) P. Debye, Physik. Zeitschr. **28**, 135, 1927.
76) A. J. Bradley, Zeitschr. f. Krist. **91**, 302, 1935.
77) F. Sauerwald und W. Teske, Zeitschr. f. anorgan. u. allgem. Chem. **210**, 247, 1933.
78) J. T. Randall und H. P. Rooksby, Trans. Faraday Soc. **33**, 109, 1937.
79) K. A. Hofmann, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 4. Aufl., S. 550, 1922.
H. Remy, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 1, S. 453, 1940.
80) J. A. Prins, Trans. Faraday Soc. **33**, 110, 1937.
81) C. Gamertsfelder, Phys. Rev. **55**, 1116, 1939.
82) C. Gamertsfelder, Phys. Rev. **57**, 1055, 1940.
83) F. Kirchner und H. Lassen, Ann. d. Phys. (5) **24**, 118, 1935.
84) W. H. Keesom, Physica **2**, 118, 1922.
85) W. H. Keesom und J. de Smedt, Amsterd. Akad. Ber. **25**, 118, 1922; **26**, 112, 1923.
86) P. Debye, Ann. d. Phys. **46**, 809, 1915.
87) P. Ehrenfest, Amsterd. Akad. Ber. **17**, 1184, 1915.
88) J. Kramer, Ann. d. Phys. (5) **19**, 37, 1934; Zeitschr. f. Phys. **106**, 675, 1937.

89) R. Suhrmann und G. Barth, Zeitschr. f. techn. Phys. **15**, 547, 1934; **16**, 449, 1935; Zeitschr. f. Phys. **103**, 133, 1936.
90) D. A. Was, Physica **6**, 382, 390, 1939.
91) O. Rüdiger, Ann. d. Phys. (5) **30**, 521, 1937.
92) J. Krautkrämer, Ann. d. Phys. (5) **32**, 570, 1938.
93) W. Danilow und J. Radtschenko, Physik. Zeitschr. d. Sowjetunion **10**, 260, 1936.
94) R. Glocker und H. Richter, Naturwiss. **31**, 236, 1943.
95) M. J. Gen, J. Zellmanoff und A. J. Schalnikoff, Physik. Zeitschr. d. Sowjetunion **4**, 826, 1933.
96) F. Trendelenburg, Naturwiss. **21**, 173, 1933. Wissensch. Veröff. a. d. Siemens-Konzern (1) **13**, 48, 1934.
97) P. P. Debye. Physik. Zeitschr. **40**, 66, 404, 1939.
98) P. Debye, Physik. Zeitschr. **40**, 507, 573, 1939.
99) W. Kast, Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **21**, 25, 1940.
100) R. Glocker, Schriften d. Dtsch. Akademie d. Luftfahrtforschung **52**, 1, 1943.
101) F. H. Trimble und N. S. Gingrich, Phys. Rev. **53**, 278, 1938.
102) L. P. Tarasov und B. E. Warren, Journ. Chem. Phys. **4**, 236, 1936.
103) A. Eisenstein und N. S. Gingrich, Phys. Rev. **58**, 307, 1940.
104) E. P. Miller und K. Lark-Horovitz, Phys. Rev. **58**, 207, 1940.
105) C. D. Thomas und N. S. Gingrich, Journ. Chem. Phys. **6**, 411, 659, 1938.
106) J. T. Randall und H. P. Rooksby, Nature **130**, 473, 1932.

Vgl. auch das Buch „Diffraction in amorphous substances etc." von J. T. Randall, London 1934.

(Eingegangen 25. Mai 1943)

Zur Diskussion übermikroskopischer Dunkelfeldbilder

Von M. v. Ardenne[1])

Bei der Diskussion der ersten übermikroskopischen Dunkelfeldbilder wies der Verfasser[2]) besonders auf die in dem Dunkelfeldbild von Magnesiumoxydkristallen (Abb. 286 des zitierten Buches) sichtbaren und zu Kristallflächen parallelen hellen Streifen hin. Die Streifen, auf die der Verfasser die Aufmerksamkeit lenken wollte, unterscheiden sich durch ihre Schärfe deutlich von den durch Streuung verursachten verwaschenen Säumen an den anderen Konturen des Objektes. In der Zwischenzeit konnte auch noch bei einem anderen kristallinen Objekt (ein anderer Metalloxydrauch) das Phänomen wiedergefunden werden. Hier wurden neben den allgemeinen Säumen nicht Streifen im Dunkelfeldbild, sondern bei Veränderung der Strahleinfallsrichtung ein helles punktförmiges Aufblitzen an wechselnden Stellen des Präparates gesehen. Sowohl bei dem Anfang 1940 aufgenommenen Bilde als auch bei der zuvor erwähnten neueren Beobachtung lagen die Ablenkwinkel der Reflexe gegenüber dem Primärstrahl unter 10^{-2}. Möglicherweise handelt es sich um Beugungserscheinungen an einer extrafokal abgebildeten Objektstelle.

1) Diese Mitteilung wurde durch die Arbeit von H. Boersch über Randbeugung von Elektronen (Physik. Zeitschr. **44**, 32, 1943) veranlaßt.
2) M. von Ardenne, Elektronen-Übermikroskopie 1940, S. 304.

Berlin-Lichterfelde Ost, den 19. Februar 1943.

(Eingegangen 20. Februar 1943)

BESPRECHUNGEN

Sämtliche in diesem Heft besprochenen oder vom Verlag angezeigten Bücher sind in allen deutschen Buchhandlungen zu erhalten

L. Bergmann, Der Ultraschall und seine Anwendung in Wissenschaft und Technik. Dritte, völlig überarbeitete und erweiterte Auflage. 445 Seiten. Mit 269 Bildern. Berlin 1942. VDI-Verlag GmbH. RM. 25.—.

Mit dieser vorliegenden dritten Auflage bietet der Verfasser wieder ein gänzlich überarbeitetes und auf den neuesten Stand der Forschung und Technik gebrachtes Werk. Daß auch die Forschung während der drei Kriegsjahre seit dem Erscheinen der zweiten Auflage nicht geruht hat, sondern beträchtlich weiter fortgeschritten ist, zeigt allein schon die Durchsicht des in seinem Umfange angewachsenen Schrifttumsverzeichnisses. Seinem Grundsatz, möglichst Wert auf die klare Herausarbeitung des experimentellen Materials zu legen und theoretische Erörterungen dabei so ausführlich zu bringen, wie sie zum Verständnis des Ganzen notwendig sind, ist der Verfasser auch bei dieser Bearbeitung treu geblieben. Die mit der stark

angewachsenen Verbreitung des Ultraschalls auf allen Gebieten auch stärker verpflichtende Aufgabe zu umfassend klarer Darstellung hat der Verfasser mit seinem bekannten großen pädagogischen Geschick gut gelöst. Hingewiesen sei in diesem Zusammenhang auf seinen jetzt allgemein zugänglichen Hochschulunterrichtsfilm, in dem in technisch gut gelungenen Aufnahmen die elementaren Eigenschaften des Ultraschalls vorgeführt werden.

F. Rogowski

Paul Nylén und Nils Wigren, Einführung in die Stöchiometrie. Zweite, verbesserte und vermehrte Auflage. 187 Seiten. Dresden und Leipzig 1943. Verlag Theodor Steinkopff. Preis brosch. RM. 6.—.

Das vorliegende Heft existiert erst seit zwei Jahren in deutscher Sprache. Wenn sich nun bereits jetzt eine neue Auflage notwendig machte, ist damit das Bedürfnis danach, aber auch die Güte des Gebotenen bewiesen. Die zweite Auflage wurde von den Verfassern benutzt, um einige Änderungen und Ergänzungen (osmotische Koeffizienten, Aktivitätsbegriff, Verteilungssatz u. a.) aufzunehmen und die Anzahl der Aufgaben zu vermehren, die im Anhang nicht nur mit den Lösungen, sondern soweit erforderlich auch mit ausführlichen Zwischenrechnungen aufgeführt sind F. Rogowski

P. Raethjen, Einführung in die Physik der Atmosphäre. Band II: Meteorologische Aerodynamik. 8°. VI und 257 S. Mit 57 Abbildungen. Leipzig/Berlin 1942. B. G. Teubner. Preis geb. RM. 10,—.

In diesem Lehrbuch der Meteorologie wird der Wissensstoff von der Physik her gesehen, und zwar von seiten der Experimente, welche beschrieben werden, und von seiten der theoretischen Physik, indem er die Erscheinungen mathematisch erklärt. Das ist für ein Meteorologielehrbuch neuartig, ebenso der sehr strenge didaktische Aufbau der den jungen Studenten von heute das Eindringen in dieses Gebiet ungeheuer erleichtert. Die neue Prüfungsordnung, die große Anzahl der Studenten, sowie ihre oft geringe oder lückenhafte mathematische und physikalische Vorbildung verlangen nach einem solchen, in seinen Grundlagen durchaus sauberen, aber an mathematische und physikalische Vorkenntnisse geringe Anforderungen stellenden, Lehrbuch. Die physikalischen Gesetze werden langsam selbst erarbeitet und nicht wie bei unseren — wenigen — Büchern der theoretischen Meteorologie vorausgesetzt. Der allgemeine Aufbau ist der gleiche wie beim ersten Band und wurde dort ausführlich besprochen. Dabei ist der Wissensstoff in mancher Hinsicht etwas beschränkt worden, aber nicht so stark wie beim ersten Band, zugunsten einer gründlichen Durcharbeitung des gebotenen Stoffes und einer vollen Ausschöpfung der erarbeiteten Gesetze. Gerade in den vielen Anwendungsbeispielen liegt meinem Erachten nach der Wert dieses Lehrbuches für den Studierenden, der an den Übungsbeispielen sofort kontrollieren kann, ob er den Stoff auch verstanden hat, denn im Anhang sind wieder die Lösungen angegeben.

In diesem zweiten Band werden die Strömungen behandelt, zunächst die kleinräumigen, nämlich die übliche Kinematik und das, was sich um die Bernoullische Gleichung herum gruppiert, Quellen und Senken, Vertikalbeschleunigungen und Turbulenz, sowie der Austausch, letztere spielen in dem Wettergeschehen der bodennahen Luftschicht die wesentliche Rolle. Aber damit erschöpft sich die Aerodynamik nicht, sondern die meteorologische Behandlung dieses Gebietes zeichnet sich durch ihre Großräumigkeit aus — verlangt also die Berücksichtigung der Erdrotation, weshalb die Probleme verwickelter werden. Hier liegen erst die großen Fragen verborgen, zu denen uns nun der Verfasser führt. Die grundlegenden Begriffe wie Trägheitskreis, Coriolisbeschleunigung, Zirkulationsbeschleunigung werden ganz klar und vollständig herausgearbeitet. Gleichgewichtszustände führen uns weiter zu den so wichtigen Luftmassen und Fronten, und schließlich werden die neuen Stabilitätskriterien der geostrophischen Windfelder behandelt. Ein volles Programm wird — wie diese Übersicht zeigt — abgehandelt.

Was sucht der Physiker in diesem Buch? Nun, die allgemeinen physikalischen Begriffe findet er auch in anderen Physiklehrbüchern, aber die Anwendung der bekannten Gesetze in der Meteorologie zeigen ihm, welche Rolle heute diese von der Hydro- und Aerodynamik her bekannten Gesetze in der Meteorologie spielen. Wer schließlich als Lehrer in den Physikunterricht Beispiele aus der Meteorologie einflechten will, dem stehen eine Fülle von Anwendungen, meist bis zur zahlenmäßigen Abschätzung, zur Verfügung. Aber auch er wird finden, daß in manchen Fragen die Meteorologie eigene Wege gegangen und zu eigenen Lösungen gekommen ist, die ihrerseits wieder befruchtend wirken können.

Erfreulicherweise ist der 2. Band dem ersten rasch gefolgt, und auch der 3. Band wird nächstens schon erscheinen, so daß wir das ganze Gebiet in sich geschlossen überblicken können. Als Lehrbuch wird es seinen Einfluß auf die neue Generation ausüben, und anderen Lehrbüchern der Meteorologie kann es in mancher Hinsicht, vor allem didaktischer Art, als Vorbild dienen. R. Penndorf (Leipzig)

Franz Skaupy, Metallkeramik. 3. Aufl. 250 S. Mit 99 Abbildungen und 20 Zahlentafeln. 1943. Verlag Chemie. RM. 12,—.

Aus dem Heft von 60 Seiten der 1. Auflage von 1930 ist in der vorliegenden 3. Auflage ein gewichtiges Buch von mehr wie dem vierfachen Umfang entstanden. Damals handelte es sich nach des Verfassers eigenen Worten nur „um eine Art Werbeschrift für den Gedanken, nach dem Sinterverfahren nicht nur in einzelnen dafür besonders geeigneten Fällen, sondern in weitestem Umfang Metallkörper herzustellen". Heute legt der Verfasser „einen möglichst vollständigen Überblick über den gegenwärtigen Stand der Metallkeramik vor, und zwar in einem weiteren Sinn insofern, als auch die Herstellung von Formkörpern aus Metallpulvern ohne Sinterung und sogar die Herstellung von Überzügen auf Gegenständen behandelt wird". Der Inhalt gliedert sich in einen allgemeinen Teil (Herstellung, Eigenschaften und Untersuchung der Metallpulver; Herstellung keramischer Körper

ohne und mit Bindemittel, Eigenschaften keramischer Metallkörper) und in einen speziellen Teil. So ist – ganz abgesehen von den zahlreichen Hinweisen auf die patentrechtliche Seite der Angelegenheit und auf technische Einzelheiten – eine Monographie über ein Grenzgebiet zwischen Physik und Chemie entstanden, die auch als Lehrbuch sehr anregend zu lesen ist. Wohl die meisten technisch nicht gerade besonders interessierten Physiker werden hier ein ihnen bisher fast unbekannt gebliebenes Gebiet kennenlernen, in dem es eine Menge auch wissenschaftlich recht reizvoller Probleme gibt, und müssen dem Verfasser für seine vortreffliche Führung durch dies Gebiet dankbar sein.

R. Seeliger

Wilh. Trendelenburg, Der Gesichtssinn, Grundzüge der Physiologischen Optik. 8°. XII und 333 Seiten. Mit 142 Abbildungen und 3 Tafeln (1 farbig). Berlin 1943. Springer-Verlag. Geb. RM. 18,—.

Das Buch erwuchs, unter absichtlicher Wahrung des Planes und Zwecks der Darstellung, aus der Durcharbeitung und Erweiterung eines älteren kurzen Lehrbuchbeitrages, um vor allem den für die Physiologie des Gesichtssinnes besonders interessierten Studierenden der Medizin eine Vorlesungshilfe und -ergänzung zu bieten. Daneben wendet es sich an Ärzte (Augenärzte) und schließlich auch an werdende Physiker und Psychologen – um ihnen „von dem besonderen physiologischen, zudem vorwiegend didaktisch ausgerichteten Standpunkt aus eine kurz gefaßte Darstellung eines Gebiets zu bieten, dessen Wurzeln in gleicher Weise auch in die Physik und Psychologie hineinreichen".

Der Inhalt ist in drei Hauptabschnitte gegliedert: I. Der Strahlengang im Auge (Dioptrik) (55 Seiten); II. Die Gesichtsempfindungen (132 Seiten); III. Die Gesichtswahrnehmungen (110 Seiten).

Der I. Hauptabschnitt behandelt nach kurzer Einleitung: Formerhaltung und Schutz des Auges; Gesetze der optischen Abbildung; das Auge als zusammengesetztes optisches System; Hilfseinrichtungen des dioptrischen Apparates; die Refraktionsanomalien; den Augenspiegel; Abweichungen von der punktförmigen Strahlenvereinigung und den Ort der Reizaufnahme in der Netzhaut.

Der II. Hauptabschnitt bringt: Die Wirkung von Strahlungen verschiedener Wellenlänge sowie von inadäquaten Reizen und ihre Beziehung zur Mannigfaltigkeit der Empfindungen; die Farbenempfindungen in ihren Beziehungen zueinander; die Farbenmischung; die Theorien des Farbensinnes; angeborene Formen von abweichendem Farbensinn; das Dämmerungssehen und seine Beziehungen zum Tagessehen; erworbene Störungen des Farbensinnes; objektive Lichtwirkungen; zeitliche und örtliche Beziehungen der Erregungsvorgänge zum Reiz, Unterscheidungsfähigkeit; Vergleichend-Physiologisches über den Farbensinn.

Der III. Hauptabschnitt enthält nach kurzer Einleitung: Die allgemeine räumliche Anordnung des Wahrgenommenen; die Augenbewegungen; die Richtungswahrnehmung; die Entfernungswahrnehmung; Wahrnehmung und Wirklichkeit; Allgemeines und Theoretisches aus dem Gebiet der Gesichtswahrnehmungen.

Ein Schriftenverzeichnis von 24 Druckseiten, das auch die hauptsächlichste neue Literatur berücksichtigt, und ein ausführliches Namen- und Sachverzeichnis beschließen das Buch.

Dem vorwiegend medizinischen Leserkreise entsprechend steht begreiflicherweise die organologische und phänomenologische Betrachtung im Vordergrund, während die den Physiker besonders interessierende analytische Behandlung der Funktionen des Gesichtssinnes zurücktritt bzw. fehlt. Nimmt man indessen unter diesem Gesichtspunkt gelegentliche Breiten bei (seltenen) Diskussionen von Formeln und graphischen Darstellungen in Kauf und stellt kleine Bedenken gegen die oft mehr qualitative als quantitative Beschreibung beiseite, so kann das Buch auch dem (werdenden) Physiker als Einführung in die physiologische Optik durchaus empfohlen werden, denn auf verhältnismäßig knappem Raum ist der außerordentlich vielseitige Stoff recht vollständig, klar und leicht lesbar dargestellt.

Die Ausstattung des Buches in bezug auf Papier, Druck und Abbildungen ist ohne Tadel.

A. Kühl

NACHRICHTEN

Ernannt: Der ordentliche Professor für Mathematik und mathematische Technik an der Technischen Hochschule Karlsruhe Dr.-Ing. Gerhard Haenzel in gleicher Diensteigenschaft für reine und angewandte Mathematik an der Universität Münster, der außerordentliche Professor für Mathematik an der Universität Gießen Dr. Gottfried Köthe zum ordentlichen Professor an der gleichen Hochschule, der Dozent Dr. Max Deuring zum außerordentlichen Professor für Mathematik an der Universität Posen, der Dozent Dr. Otto Brunner zum außerordentlichen Professor für organische Chemie an der Universität Wien, der Dozent Dr. Werner Kluge zum ordentlichen Professor für technische Physik an der Technischen Hochschule Prag.

Gestorben: Der frühere ordentliche Professor der chemischen Technologie an der Technischen Hochschule Braunschweig Geheimer Hofrat Dr. Otto Reinke.

Verantwortlicher Schriftleiter: i. V. Dr. Ludwig Bewilogua, Berlin. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: A. Plohmann, Leipzig. — Verlag S. Hirzel, Leipzig C1, Königstr. 2. — Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig. — Zur Zeit gilt Anzeigenpreisliste 4 — Printed in Germany